

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté des sciences appliquées
Département de génie chimique

*Synthèse et applications de catalyseurs conçus pour le reformage à la vapeur
des goudrons (HAPs; PCDD/F, BPC) présents dans les gaz issus de
traitements thermochimiques de la biomasse.*

Thèse de doctorat ès sciences appliquées
Spécialité: Génie chimique

Bangala Ngoy Denis

Sherbrooke(Québec), CANADA

Fevrier, 1996

À mes parents;
À mes frères et soeurs;
À mon épouse.

SOMMAIRE

La connaissance fondamentale du reformage à la vapeur du naphthalène et du dichlorobenzène, comme molécules modèles, peut avoir des retombées et des applications dans la destruction et la conversion des HAPs, PCDD/F présents dans les gaz issus de traitements thermiques de la biomasse et de résidus, aussi bien que dans la valorisation des fractions lourdes des aromatiques issues du craquage catalytique du pétrole.

Les conditions du reformage à la vapeur du naphthalène ont été optimisées durant la première partie de cette thèse. Nous avons observé une conversion du naphthalène de 100% et un rendement en gaz de 75%, lorsque la température de réaction est de 750°C, avec un ratio molaire $H_2O/C_{10}H_8$ de 16 et un temps de résidence de 0.55 sec. Le dépôt de coke et la perte en poids du catalyseur constituent les deux principales raisons de la baisse du rendement lors de l'étude de durée de vie du catalyseur commercial UCI GB-98 ($NiO-CuO-Co/Al_2O_3SiO_2$), initialement choisi pour ces études.

Pour augmenter la stabilité du catalyseur et augmenter le rendement du reformage, nous avons effectué une optimisation de la composition chimique et les conditions de préparation des catalyseurs à base de nickel imprégné sur un support d'alumine stabilisé.

Il a été démontré :

- qu'il existe une relation entre l'activité catalytique et la teneur de nickel. La teneur optimale est de 15% ; au-delà de 15%, le rendement baisse. Il apparaît que le rôle de nickel est de permettre l'ouverture du noyau aromatique.
- la température de calcination influence la résistance mécanique et l'activité du catalyseur. L'interaction entre l'oxyde de magnésium (MgO) et l'alumine forme une structure spinelle ($MgAl_2O_4$) qui augmente la résistance mécanique. Pour contrôler la concentration du spinel dans le catalyseur, les conditions de stabilisation du support ont été optimisées, notamment : la température de traitement thermique des oxydes (750°C), la teneur du MgO (10%) et 1.5% de La_2O_3 .
- l'oxyde de lanthane joue un rôle considérable sur la diminution du dépôt de coke par la neutralisation de certains sites acides forts de l'alumine. Lorsque nous avons incorporé le La_2O_3 dans le catalyseur, le dépôt de coke a diminué de 66% (1.5 g/h à 0.5g/h).

- l'oxyde de titane(TiO_2) constitue un poison pour l'alumine ; sa présence fait chuter le rendement et la conversion de l'ordre de 10%.
- la présence de chrome dans le catalyseur empêche les attaques des sites catalytiques par les composés chlorés et sulfurés.

Les conditions de reformage du dichlorobenzène ont été optimisées dans la troisième partie de cette thèse ; ces conditions seraient : un temps de résidence de 0.55 sec ; une température de 800°C et ratio massique $\text{H}_2\text{O}/\text{DB}$ de 6.5. La conversion du DB atteint 100% et le rendement en gaz est 93%.

Les méthodes de caractérisation (D.T.A ; M.E.B ; X.R.D ; B.E.T) ont montré que les catalyseurs développés durant cette recherche, n'ont été contaminés ni par le chlore ni par les métaux. En outre ces catalyseurs présentent une stabilité thermique et mécanique améliorée comparativement au catalyseur commercial, à la dolomite et aux zéolites.

. L'application du catalyseur, mis au point durant cette recherche, à l'échelle pilote, a montré que le reformage catalytique peut détruire et convertir les goudrons en un gaz de synthèse ou un gaz riche en hydrogène. La teneur en hydrogène, dans le gaz produit, varie de 30 à 50% et le ratio H_2/CO varie de 3 à 8.

REMERCIEMENT

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires du groupe de recherche sur les technologies et procédés de conversion(G.R.T.P.C) de l'Université de Sherbrooke.

Que Monsieur le professeur, Esteban Chornet qui a dirigé cette thèse, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour ses nombreux conseils, son support , son esprit de relever le défi qu'il nous a témoigné et surtout pour son esprit de synthèse qui nous a permis d'établir une méthodologie de recherche et une meilleure compréhension des résultats.

Je tiens à exprimer ma vive gratitude à tous les membres du G.R.T.P.C, particulièrement Monsieur Jacques Bureau pour son support technique qui a beaucoup facilité l'avancement des travaux.

Que Dr Nicolas Abatzoglou trouve ici ma profonde gratitude pour son soutien constant, ses suggestions enrichissantes et son dévouement manifesté lors des tests de reformage à l'échelle pilote.

Je tiens également à remercier Dr Jean Pierre Martin pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et surtout pour les discussions et les nombreuses publications sur les dioxines et furannes ; permettant ainsi d'actualiser ma bibliographie.

Je remercie les membres de L'Amicale zairoise de l'Estrie, et tous les joueurs de l'équipe de soccer (équipe Epola Te) pour l'ambiance favorable qu'ils ont su créée autour de moi.

Que les correcteurs de cette thèse trouvent ici ma profonde gratitude pour avoir accepté de faire partie de la commission d'examen.

Je n'oublierai pas les étudiants gradués du département de génie chimique pour leur entraide et l'atmosphère amicale ; particulièrement Aliou Aidara pour son aide dans la mise en forme de cette thèse.

Je remercie enfin mes amis et membres de famille : Nsanga Mbombo, Kayembe Patrice, Dr Pene Kalulumia, Mbi Makungu, Samuel Mukadi, Toko Malady, Manu Kapapa, Bowy Bongondo, Cyrille D'Almeida pour leur encouragement bienveillant et leur présence précieuse.

TABLE DE MATIÈRES

Chapitre 1 Introduction

1.1 Biomasse et énergie.	1
1.2 Biomasse et conversions thermochimiques	2
1.3 Sources des émissions et toxicité des HAPs	3
1.4 Sources des émissions et toxicité des DDPC/F.	5
1.5 Problématique et nécessité de la conversion des goudrons.	6
1.6 Objectifs du travail.	7

Chapitre 2 Etude bibliographique

2.1 Mécanismes de formation de DDPC/F.	10
2.2 Mécanismes de dégradation de DDPC/F.	15
2.3 Mécanismes de dégradation des HAPs.	19
2.4 Les catalyseurs de reformage.	25
2.4.1 Les métaux supportés.	29
2.4.1.1 Méthode de préparation.	29
2.4.1.2 Influence de calcination.	31
2.4.1.3 Influence des promoteurs	34
2.4.1.4 Influence du support.	36
2.4.1.5 Formation et gazéification de coke	37
2.4.1.6 Les conditions de régénération	40
2.4.1.7 Le conditionnement des métaux supportés	42
2.4.1.8 Influence de l'oxygène sur les métaux supportés	43
2.4.2 Les oxydes	45
2.4.2.1 Généralités sur les oxydes	45
2.4.2.2 Méthode de préparation	46
2.4.3 Les zéolites	47
2.4.3.1 Nature et structure	47
2.4.3.2 Influence des cations sur l'activité	50
2.4.3.3 Influence du ratio Si/Al sur l'activité	52
2.4.3.4 Influence du traitement par la vapeur d'eau	52
2.5 Cinétique de reformage des hydrocarbures	53

Chapitre 3 Reformage à la vapeur du naphthalène

3.1 Introduction	58
3.2 Analyse thermodynamique de la conversion	58
3.3 Montage et procédure expérimentale	60

3.4 Reformage sur le catalyseur UCI GB98	62
3.4.1 Effet du ratio $H_2O/C_{10}H_8$	62
3.4.2 Effet de la température de réaction	65
3.4.3 Activité en fonction du temps de résidence	69
3.4.4 Reproductibilité des résultats	73
3.4.5 Étude de durée de vie	73
3.4.6 Conclusion	75
3.5 Reformage sur les catalyseurs supportés sur l'alumine.	76
3.5.1 Effet de la teneur en nickel	77
3.5.2 Effet de la température de calcination	79
3.5.3 Effet du traitement thermique du support Al_2O_3/MgO	82
3.5.4 Effet de la teneur en MgO	85
3.5.5 Effet du traitement du support(Al_2O_3/MgO) par La_2O_3 et TiO_2	87
3.5.6 Effet de la teneur en chrome	88
3.5.7 Effet de diamètres de particules	90
3.5.8 Étude de durée de vie du catalyseur BD-30	91
3.5.9 Étude de régénération	92
3.5.10 Reformage sur la dolomite et la zéolite Y	93
3.5.11 Conclusion	94

Chapitre 4 Reformage à la vapeur de dichlorobenzène

4.1 Introduction	96
4.2 Reformage du para-dichlorobenzène	97
4.2.1 Effet de la température de réaction	97
4.2.2 Effet de la température de calcination	100
4.3 Reformage de l'ortho-dichlorobenzène	102
4.3.1 Effet de la température de réaction	102
4.4 Test de reformage sur la zéolite	104
4.5 Test de destruction sans catalyseur	104
4.6 Conclusion	105

Chapitre 5 Caractérisation des catalyseurs

5.1 Introduction	106
5.2 Étude par diffraction X	108
5.2.1 Principe	108
5.2.2 Préparation d'échantillon	108
5.2.3 Sélection des conditions d'acquisition	108
5.2.4 Identification des phases	109
5.3 Étude de surface spécifique	110
5.3.1 Principe	110
5.3.2 Résultats	111

5.4 Étude par TG et DTA	112
5.4.1 Principe	112
5.4.2 Principales conditions d'analyse	112
5.4.3 Résultats	113
5.5 Étude au M.E.B	115
5.5.1 Principe	115
5.5.2 Préparation d'échantillon	115
5.5.3 Résultats	116
5.6 Conclusion	117

Chapitre 6 Application du catalyseur mis au point pour l'étude du reformage de gaz issu de la gazéification de la biomasse

6.1 La gazéification: vision générale	130
6.2 Types de réacteurs utilisés	132
6.2.1 Lits fixes	132
6.2.2 Lit fluidisé	134
6.2.3 Lit entraîné	135
6.3 Estimation de la vitesse minimale de fluidisation	136
6.4 Réactions et cinétique de la gazéification	139
6.5 Procédé gazéification-reformage	142
6.5.1 Types de biomasse utilisée	142
6.5.2 Description de l'unité gazéification-reformage	143
6.5.3 Conditions d'opération du gazogène	145
6.5.4 Analyse de gaz et de goudrons	146
6.6 Résultats	150
6.6.1 Comparaison des gaz de gazéification et de reformage	150
6.6.2 Effet de la température de réaction	152
6.6.3 Effet du ratio massique H ₂ O/C	153
6.6.4 Caractérisation des catalyseurs après reformage	154
6.7 Conclusion	159

Chapitre 7 Intégration du reformage catalytique et discussion sur les mécanismes de reformage

7.1 Intégration du reformage catalytique dans le procédé de gazéification	160
7.1.1 Le cas du bois	163
7.1.2 Le cas de PVC	165
7.2 Mécanisme possible de reformage à la vapeur du naphtalène	166
7.3 Mécanisme possible de reformage à la vapeur du dichlorobenzène	170

CONCLUSION GÉNÉRALE	173
---------------------------	-----

BIBLIOGRAPHIE	177
---------------------	-----

ANNEXE 1: Caractéristiques du catalyseur UCI GB-98	190
ANNEXE 2: Bilan de matières sur le reformage du naphthalène	191
ANNEXE 3: Bilan de matières sur le reformage de dichlorobenzène	193
ANNEXE 4: Nomenclature et propriétés des catalyseurs synthétisés	195
ANNEXE 5: Exemple de calcul du temps de résidence	198
ANNEXE 6: Liste de molécules en ordre de difficulté d'incinération	200
APPENDICE 1: Tableau des structures spinelles et perovskites	201
APPENDICE 2: Énergies de liaison dans les hydrocarbures	202

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Conversion thermochimique de la biomasse	3
Figure 1.2 Structures de DDPC /F	5
Figure 2.1 Formation des HAPs et PCDD/F en phase homogène	13
Figure 2.2 Mécanisme d'hydrodéchlorination	16
Figure 2.3 Mécanisme d'hydrodéoxygénation	17
Figure 2.4 Mécanisme basé sur le transfert d'électron	18
Figure 2.5 Schéma simplifié de la décomposition du naphthalène	20
Figure 2.6 Mécanisme de décomposition du benzène	22
Figure 2.7 Mécanisme d'hydrocraquage de fluorène	23
Figure 2.8 Mécanisme d'hydrocraquage de l'anthracène	24
Figure 2.9 Spectre de transformation de l'alumine en fonction de calcination	33
Figure 2.10 Configuration électronique du nickel après dopage au chrome	35
Figure 2.11 Formation de coke pyrolytique et catalytique	37
Figure 2.12 Morphologie de coke pyrolytique et catalytique	39
Figure 2.13 Influence de température de réduction sur la dispersion de nickel	43
Figure 2.14 Configuration électronique de semi-conducteur	45
Figure 2.15 Structure cristalline du spinel $MgAl_2O_4$	45
figure 2.16 Strucure cristalline du perovskites	46
Figure 2.17 Méthode de coprécipitation	47
Figure 2.18 Structure chimique des aluminosilicates	48
Figure 2.19 Structure chimique des zéolites	50
Figure 2.20 Nature des sites acides dans la zéolite modifiée	51
 Figure 3.1 Unité de reformage	 60
Figure 3.2 Distribution des produits gazeux en fonction du ratio molaire	64
Figure 3.3 Effet du ratio molaire sur la conversion et le rendement	64
Figure 3.4 Coke et perte de poids en fonction du ratio molaire	65
Figure 3.5 Conversion et rendement en fonction de la température de réaction	67
Figure 3.6 Produits gazeux en fonction de la température de réaction	68
Figure 3.7 Coke et perte en poids en fonction de la température de réaction	68
Figure 3.8 Produits gazeux en fonction du temps de résidence	71
Figure 3.9 Conversion et rendement en fonction du temps de résidence	72
Figure 3.10 Dépôt de coke en fonction du temps de résidence	72
Figure 3.11 Produits gazeux en fonction de la durée de vie	74
Figure 3.12 Conversion, coke et rendement en fonction de la durée de vie	75
Figure 3.13 Conversion et rendement en fonction de la teneur en nickel	78
Figure 3.14 Produits gazeux en fonction de teneur en nickel	78
Figure 3.15 Coke en fonction de la teneur en nickel	79
Figure 3.16 Conversion et rendement en fonction de la température de calcination	81
Figure 3.17 Coke et perte en poids en fonction de la température de calcination	81
Figure 3.18 Produits gazeux en fonction de la température de calcination	82
Figure 3.19 Conversion et rendement en fonction du traitement thermique du support	83
Figure 3.20 Coke et perte en poids en fonction du traitement thermique du support	84

Figure 3.21 Produits gazeux en fonction du traitement thermique du support	84
Figure 3.22 Conversion et rendement en fonction de teneur en MgO	85
Figure 3.23 Coke et perte en poids en fonction de la teneur en MgO	86
Figure 3.24 Produits gazeux en fonction de la teneur en MgO	86
Figure 3.25 Produits gazeux en fonction de la teneur en chrome	89
Figure 3.26 Conversion et rendement en fonction de la teneur en chrome	89
Figure 3.27 Coke et perte en poids en fonction de la teneur en chrome	90
Figure 3.28 Activité catalytique en fonction des diamètres de particule	91
Figure 3.29 Activité catalytique en fonction de la durée de vie	92
Figure 3.30 Activité catalytique du catalyseur régénéré	93
Figure 4.1 Produits gazeux en fonction de la température de réaction	99
Figure 4.2 Conversion, rendement et coke en fonction de la température de réaction	99
Figure 4.3 Produits gazeux en fonction de la température de calcination	101
Figure 4.4 Conversion et rendement en fonction de la température de calcination	101
Figure 4.5 Perte en poids et coke en fonction de la température de calcination	102
Figure 4.6 Produits gazeux en fonction de la température de réaction	103
Figure 4.7 Conversion, rendement, et coke en fonction de la température de réaction	103
Figure 5.1 Évolution de la structure Ni/Al ₂ O ₃ avec la température de calcination	118
Figure 5.2 Spectres de XRD: a) Al ₂ O ₃ ; b) NiMgOAl ₂ O ₃ ; c) NiAl ₂ O ₃ TiO ₂	118
Figure 5.3 Évolution de la structure de MgAl ₂ O ₄	119
Figure 5.4 Dolomite : a) perte en poids et b) transformation avec la calcination	119
Figure 5.5 Zéolite: perte de poids et transformation avec la calcination	120
Figure 5.6 GB-98: perte de poids et transformation avec la calcination	120
Figure 5.7 BD-30: perte de poids et transformation avec la calcination	121
Figure 5.8 Al ₂ O ₃ : transformation avec la calcination	121
Figure 5.9 Al ₂ O ₃ /La ₂ O ₃ : transformation avec la calcination	122
Figure 5.10 Al ₂ O ₃ /TiO ₂ : thermogramme DTA et TG	123
Figure 5.11 Al ₂ O ₃ /MgO: thermogramme DTA et TG	123
Figure 5.12 Morphologie de la surface de Al ₂ O ₃	124
Figure 5.13 Morphologie de la surface de Ni/Al ₂ O ₃ .MgO	124
Figure 5.14 Morphologie de la surface de Ni/Al ₂ O ₃ .La ₂ O ₃	125
Figure 5.15 Morphologie de la surface de Ni/Al ₂ O ₃ .TiO ₂	125
Figure 5.16 Repartition de Ni, La, Mg sur la surface du catalyseur	126
Figure 5.17 Morphologie du coke sur la surface du catalyseur	126
Figure 5.18 Microgrammes du catalyseur Ni.Cr/Al ₂ O ₃ .MgO.La ₂ O ₃ . a) catalyseur frais b) catalyseur après réaction	127
Figure 5.19 Morphologie de la dolomite après réaction	128
Figure 5.20 Microgrammes des catalyseurs NiCr/Al ₂ O ₃ et Ni/Al ₂ O ₃ après reformage de dichlorobenzène	129
Figure 6.1 Procédés de gazéification et leurs produits	131
Figure 6.2 Lit fixe à courant ascendant	133
Figure 6.3 Lit à courant descendant	134

Figure 6.4 Lit fluidisé	135
Figure 6.5 Lit entraîné	136
Figure 6.6 Effet de la température sur le taux de réaction en milieu hétérogène	140
Figure 6.7 Unité de gazéification et reformage	143
Figure 6.8 Train d'échantillonnage d'analyse de gaz	146
Figure 6.9 Composition de goudrons issus de la gazéification	148
Figure 6.10 Arrangement des colonnes de chromatographie	149
Figure 6.11 Produits gazeux en fonction de la température de réaction	152
Figure 6.12 Produits gazeux en fonction du ratio massique H ₂ O/Goudron	154
Figure 6.13 Morphologie et composition du cat.1	156
Figure 6.14 Morphologie et composition du cat.2	157
Figure 6.15 Morphologie et composition du cat.3	158
 Figure 7.1 Structures chimiques du bois	 164

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Potentiel de ressources en biomasse	2
Tableau 1.2 Caractéristiques de certains HAPs	4
Tableau 2.1 Répertoire de catalyseurs de reformage	25
Tableau 2.2 Catalyseurs de reformage disponibles sur le marché	27
Tableau 2.3 Perte de surface spécifique avec la température de calcination	32
Tableau 2.4 Influence de réduction sur la dispersion de nickel	43
Tableau 2.5 Classification de zéolites	49
Tableau 3.1 Activité catalytique en fonction du temps de résidence	70
Tableau 3.2 Reproductibilité des résultats	73
Tableau 3.3 Dispersion en fonction de teneur en nickel	77
Tableau 3.4 Effet de La_2O_3 et TiO_2	87
Tableau 3.5 Effet des diamètres des particules	90
Tableau 3.6 Résultats sur la dolomite et la zéolite	93
Tableau 4.1 Test de reformage de ODB et PDB sur la zéolite	104
Tableau 4.2 Test de reformage sans catalyseur	104
Tableau 5.1 Mesure des propriétés de catalyseur	107
Tableau 5.2 Résultats de mesure de surface spécifique	111
Tableau 6.1 Réactions de gazéification	139
Tableau 6.2 Résultats de gazéification et reformage	150
Tableau 6.3 Effet de la température de réaction	152
Tableau 6.4 Effet du ratio massique H_2O /goudrons sur le reformage	153
Tableau 7.1 Caractéristiques de gaz compatibles avec les turbines à gaz	162
Tableau 7.2 Matières extractibles du bois	163

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

" S' accaparer des questions métaphysiques de notre société sans pourtant y répondre, serait une spécialisation en choses vagues et abstraites".

Sha Mabula (1922-)

1.1 Biomasse et énergie

La notion de biomasse englobe aussi bien les matières organiques d'origine animale ou végétale que les résidus organiques générés par l'activité humaine. Les différentes ressources de la biomasse sont disponibles sous plusieurs formes : les résidus agricoles, les résidus d'exploitation forestière, les fumiers animaux, les déchets urbains solides, la sciure de bois, les résidus des industries agro-alimentaires, la biomasse aquatique [Robertson et coll., 1979]. Le potentiel annuel de ressources en biomasse au Québec est présenté sur le tableau 1.1 On s'intéressera ici plus particulièrement aux déchets urbains solides et sciure de bois.

Les chocs pétroliers des années 1970, les craintes suscitées par le développement de programme électronucléaire, le souci de redonner vie à des régions déshéritées, tout cela converge sur la volonté de recourir d'avantage aux sources d'énergie renouvelables parmi lesquelles la biomasse figure en bonne place. Comme source d'énergie, la biomasse présente un certain nombre d'avantages sur le charbon [Reed, 1981] :

- elle a une faible teneur en soufre (moins de 0.1% comparativement à 2.4% pour la plupart des charbons) ; ce qui réduit les émissions d'anhydride sulfureux (SO_2);
- la faible teneur en cendre permet une réaction avec un minimum de résidu solide (2% contre 5 à 20% pour le charbon);
- la teneur en carbone est inférieure à celle du charbon, un ratio atomique hydrogène/ carbone de 1.5 contre 1 pour le charbon; ceci assure la production d'une grande proportion de volatiles, et conséquemment, une grande réactivité et une utilisation efficace de l'énergie du combustible. Cependant un facteur principal limite l'utilisation de la biomasse: sa densité massique et énergétique est généralement faible (16 MBtu/tonne sèche) comparativement au charbon (29 M Btu/tonne sèche).

Dans les années 1980, la volonté de rechercher des alternatives à l'usage des produits pétroliers, a permis de développer et tester des concepts et des technologies ; tant au niveau de la production de la ressource en biomasse qu'à celui de sa valorisation énergétique, avec toujours comme objectif la substitution des énergies fossiles; cependant la chute des prix des hydrocarbures a provoqué le ralentissement des recherches et des applications technologiques sur la conversion de la biomasse.

Dans les années 1990, la conscience des problèmes d'environnement et les réglementations strictes sur la qualité de l'air permettent d'appréhender le développement de la biomasse-énergie, dans une nouvelle perspective. On recherche un mode de développement qui préservera l'environnement ; par conséquent, les technologies de conversion des déchets, surtout celles accompagnées par la production d'énergie, attirent beaucoup d'intérêt. A titre d'exemple : les déchets urbains solides représentent une source continue de matières avec une forte proportion de matières énergétiques ; leur conversion thermique donne un résidu inerte de l'ordre de 10% du volume initial, le gaz issu du procédé de gazéification peut servir à la cogénération d'énergie et de chaleur.

Table 1.1 Pontentiel de ressources en biomasse, Québec [1992]

Ressource	Exemple	Quantités générées (t)	Quantités mises en valeur (t)	Quantités éliminées(t)
Résidus de coupe	Feuilles, rameaux, branches	14 millions de tonnes métriques	n.d	n.d
Résidus de bois	Planures, sciures, écorce	4.5 millions de tonnes métriques	n.d	n.d
Déchets solides	Résidentiel et municipal	2 452 600	195 600	2 257 000
	ICI	2 864 000	1 402 000	1 462 000
	Matériaux secs	1 691 000	n.d	1 691 000

1.2 Biomasse et conversions thermochimiques

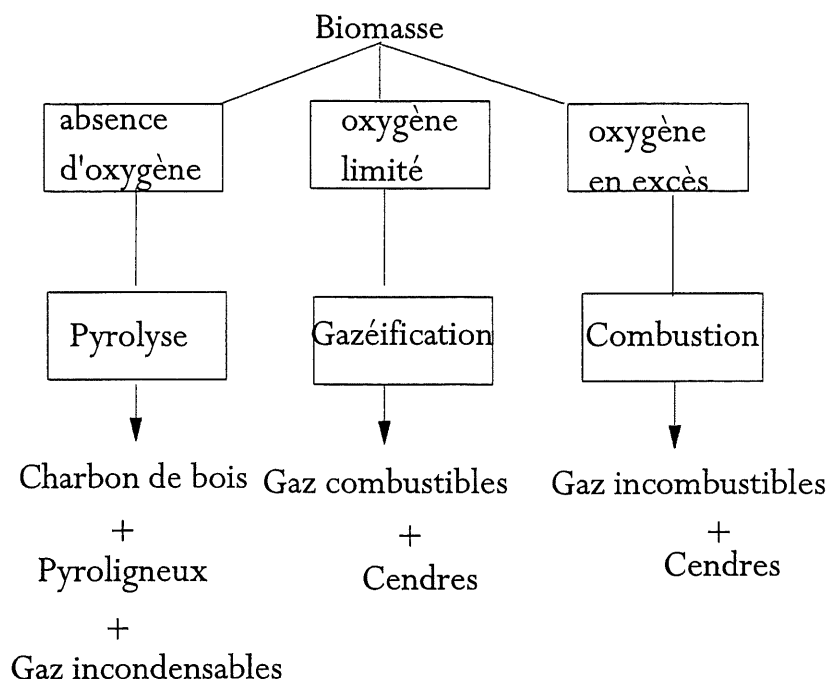
Les trois principales conversions thermochimiques de la biomasse couramment développées correspondent à la pyrolyse, à la gazéification et à la combustion.

La pyrolyse consiste à chauffer la biomasse, par exemple des copeaux de bois, à haute température en l'absence d'oxygène, et conduit à un solide : charbon de bois, à un liquide : huile pyrolytique et à des gaz combustibles. La pyrolyse est appelée carbonisation lorsque le but de l'opération est la production de charbon ou encore distillation lorsque l'objectif est la récupération fractionnée des effluents liquides, les pyroligneux.

La gazéification se situe entre la pyrolyse et la combustion. La biomasse, pyrolysée dans un premier temps, est ensuite partiellement oxydée. C'est une combustion incomplète, conduite de manière à éviter la formation de produits d'oxydation complète.

La combustion de la biomasse correspond à son oxydation complète en présence d'air.

La figure 1.1 indique les différentes voies de la conversion thermochimique de la biomasse.



La figure 1.1 Les différentes voies de la conversion thermochimique de la biomasse

1.3 Sources des émissions et toxicité des HAPs

La présence des HAPs dans l'atmosphère constitue l'une des préoccupations environnementales actuelles, car certains de ces composés sont cancérigènes. Les huit composés qui présentent le risque de cancer sont : le benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[b]fluoranthène, benzo[a]pyrène, benzo[k]fluoranthène, indeno[1,2,3-cd]pyrène, dinbenzo[a,h]anthracène et le benzo[g,h,i]perylène [Menzie et Coll., 1992].






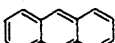
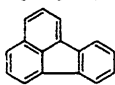

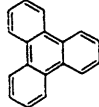
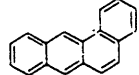
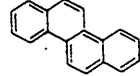
Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont générés lors de la combustion incomplète de matières organiques ; notamment lors de la combustion de charbon et du bois, l'incinération et la gazéification des déchets urbains solides. Elles sont aussi émises par des véhicules motorisés [Westerholm et coll., 1988].

Dans une aluminerie, ces substances sont principalement produites lors de la cuisson *in situ* des anodes dans les cuves de type Soderberg à goujons horizontaux. La pâte anodique des cuves Soderberg est en effet un mélange de coke et de brais de goudron de houille qui, suite à une combustion incomplète, génère des HAPs qui sont envoyés avec les gaz des cuves vers un système d'épuration à voie humide, qui n'a pas été conçu pour ce genre de polluant [Gariépy et coll., 1994].

Lors de la fabrication des pâtes à papier, la saturation de papiers avec des enduits asphaltés produit des émissions de composés organiques volatiles et condensables et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques sous forme de vapeur et de brume condensée toxiques qui dégagent de fortes odeurs [Guy Drouin, 1994].

Les structures chimiques de certains aromatiques polycycliques sont présentées dans le tableau 1.2. La solubilité des HAP est exprimée en milligramme par litre à 25°C [Walters et al., 1984].

Tableau 1.2. Caractéristiques de certains HAPs

compound	abbreviation	M_r	molecular formula	molecular structure	aqueous solubility ^a
naphthalene	NA	128	$C_{10}H_8$		31.7
acenaphthylene	ACY	152	$C_{12}H_8$		16.1
acenaphthene	ACE	154	$C_{12}H_{10}$		3.93
fluorene	FLE	166	$C_{13}H_{10}$		1.98
phenanthrene	PH	178	$C_{14}H_{10}$		1.29
anthracene	AN	178	$C_{14}H_{10}$		0.073
fluoranthene	FLA	202	$C_{16}H_{10}$		0.260
pyrene	PY	202	$C_{16}H_{10}$		0.135
triphenylene	TRP	228	$C_{18}H_{12}$		0.043
benz[a]anthracene	BaA	228	$C_{18}H_{12}$		0.014
chrysene	CHR	228	$C_{18}H_{12}$		0.002

1.4 Sources des émissions et toxicité des DDPC et DFPC

Les dibenzo-dioxines et furannes sont des composés toxiques dont la présence dans l'atmosphère constitue aussi l'une des préoccupations environnementales actuelles. On distingue 75 congénères de DDPC et 135 congénères de DFPC [Safe, 1983].

Les procédés d'incinération et de combustion incomplète des matières organiques sont les sources bien connues des émissions de ces composés [Lustenhouver, 1980; Gizzi, 1982; Chiu, 1983; Shaub, 1983; Czuczwa, 1984]. Dans la formation des dioxines et furannes, la présence des précurseurs chlorés (PVC, phénol polychloré) est essentielle. Ces précurseurs existent par exemple dans certains papiers blanchis et peuvent aussi être synthétisés par la chlorination ayant lieu dans le gazogène. Les structures chimiques de DDPC et DFPC sont présentées sur la figure 1.2.

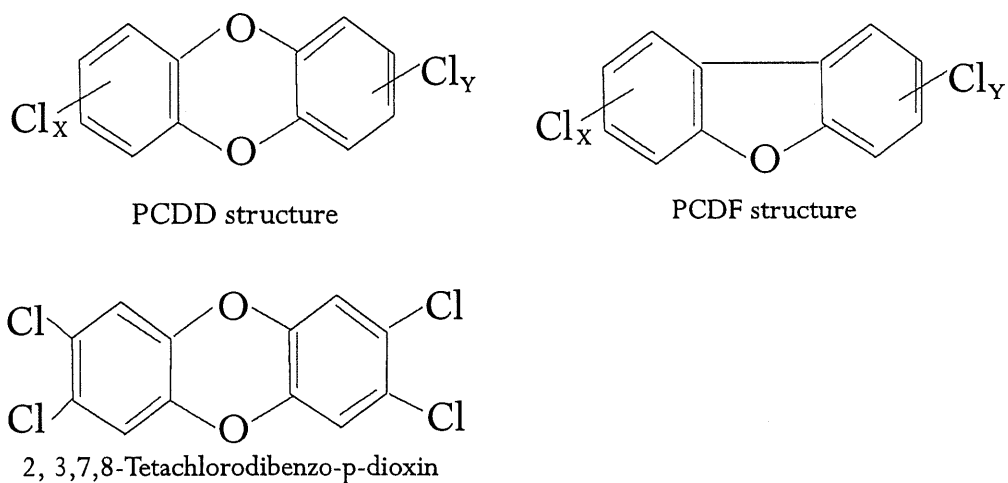


Figure 1.2 Structures chimiques des dioxines et furannes

Les procédés de l'industrie de l'aluminium qui ont trait à la refonte et au traitement de l'aluminium en fusion et au recyclage des rebuts solides mettent en jeu des réactions chimiques à haute température impliquant des interfaces gaz-liquide et gaz-solide. Ces réactions ont des impacts importants sur la génération d'émissions gazeuses nuisibles.

Lors des opérations de refonte et de décapage des produits contaminés par des matières organiques (rebut huileux, produits laminés avec du plastique ou du papier), des produits gazeux

nuisibles peuvent être formés, dont des composés organo-chlorés (en particulier des dioxines et des furannes).

Le procédé de traitement de l'aluminium en fusion utilise du chlore gazeux (fluxage au chlore) pour améliorer la qualité des alliages produits. Ceci amène non seulement l'émission de gaz acides (HCl , Cl_2) mais pourrait aussi mener à la formation de dioxines et furannes [Jean Pierre Martin, 1993].

La toxicité de DDPC et DFPC varie grandement selon le nombre et la position des atomes de chlore sur la molécule. Les congénères à chlorination intermédiaire en position 2,3,7,8 sont les plus toxiques, tandis que les plus chlorés sont les plus persistants chez les êtres vivants et dans l'environnement [Edgerton et coll., 1989].

L'étude de toxicologie a démontré que le 2,3,7,8 tetra chlorodibenzo-p-dioxine et 1,2,3,7,8,9-hexachlorodibenzo-p-dioxine présentent le risque du cancer chez l'être humain [Cattabeni, 1978].

1.5 Problématique et nécessité de la conversion des goudrons

L'étude sur le reformage catalytique du naphthalène et du dichlorobenzène constitue une partie du projet de gazéification des déchets urbains solides. La gazéification produit du CO , CO_2 , H_2 , N_2 , si de l'air est utilisé comme agent de gazéification, et des hydrocarbures C_1 - C_4), mais aussi des constituants mineurs comme des particules (cendres volantes), gaz acides (HCl , H_2S , SO_3), goudrons. Ces derniers sont en fait des mélanges de plusieurs composés organiques peu volatiles et peu solubles dans l'eau. Ils contiennent des hydrocarbures aromatiques polycycliques qui accompagnent les dérivés phénoliques.

La présence des goudrons dans le gaz pose des problèmes importants pour l'utilisation des gaz combustibles (condensation dans les tuyaux) et surtout ils sont dangereux à cause de leur toxicité. Les normes proposées par l'Environnement Canada pour les émissions de cheminée des incinérateurs admettent les limites suivantes de ces composés [Klicius et coll., 1988] : HAP ($5\mu\text{g}/\text{Nm}^3$), BPC, CP, CB : $1\mu\text{g}/\text{Nm}^3$, DDPC+DFPC : $0.5\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Les teneurs de ces polluants dans les gaz sortant du gazogène sont normalement supérieures ($> 10\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) aux valeurs admissibles, ce qui impose la nécessité de la purification des gaz.

Les méthodes de purification des gaz des procédés de gazéification ont été évaluées [Brown et coll., 1986]. On peut distinguer deux groupes de méthodes de purification :

- l'absorption(*scrubbing*) qui utilise l'eau comme agent de lavage. Cette méthode est accompagnée du refroidissement des gaz, ce qui abaisse la performance énergétique du procédé. Cette performance est encore diminuée par la perte du carbone des goudrons et des cendres carbonées qui, toutefois, peuvent être réintroduits dans le gazogène pour un deuxième cycle de conversion. Par ailleurs, l'absorption ne fait en général qu'un transfert de pollution de la phase gazeuse à la phase liquide, qui doit alors être traitée.
- la conversion thermocatalytique est donc plus avantageuse en termes énergétiques mais également en termes environnementaux parce qu'elle permet de purifier les gaz à chaud, sans utilisation d'eau. En outre elle permet la destruction complète de ces composés toxiques.

Parmi les recherches menées dans le domaine de la conversion thermocatalytique, on distingue :

- l'oxydation catalytique qui utilise des catalyseurs opérant à une température relativement faible (300-400°C), et dans une atmosphère oxydante [Freidel, 1992]. Ces catalyseurs ne sont pas efficaces et résistants à haute température et en présence de la vapeur d'eau.
- le reformage catalytique au moyen de la vapeur permet de transformer les goudrons en CO et H₂, ces gaz peuvent être utilisés pour la production d'hydrogène, soit comme gaz de synthèse, ou peuvent être brûlés comme un gaz à pouvoir calorifique moyen. Ce traitement ne nécessite pas le refroidissement des gaz. Cependant la désactivation et la durée de vie du catalyseur restent deux problèmes principaux à résoudre avant d'envisager l'application industrielle de ce procédé.

1.7 Objectifs du travail

Le développement des catalyseurs de reformage à la vapeur nécessite la résolution de deux problèmes clefs suivants :

- la présence de la vapeur d'eau à haute température peut modifier progressivement la texture du support par accroissement du diamètre des pores et diminuer la résistance du grain à l'écrasement;
- la désactivation due au dépôt du coke et à l'empoisonnement par les composés sulfurés et chlorés présents dans les réactifs.

Le caractère innovateur du procédé de reformage catalytique des goudrons est donc fortement lié à l'originalité et à l'efficacité des solutions apportées à ces deux problèmes.

Le naphthalène et le dichlorobenzène ont été choisis respectivement comme molécules modèles pour les HAPs et les organo-chlorés (DDPC et DFPC). La destruction par reformage de ces composés se fait sur catalyseur à base de nickel ; il est souhaitable, d'une part, de réaliser cette destruction avec une bonne sélectivité en monoxyde de carbone et en hydrogène par rapport au dioxyde de carbone et d'autre part de prolonger la durée de vie du catalyseur. Il est donc indispensable d'associer le nickel à un promoteur au sein d'une structure où le promoteur puisse empêcher l'attaque du nickel par les composés sulfurés et chlorés. Le support doit aussi être stabilisé au sein d'une structure spinelle en vue d'augmenter la résistance à l'écrasement et réduire la perte de surface spécifique.

Nous nous sommes donc proposés comme objectif de préparer des combinaisons de nickel et de chrome avec divers oxydes mixtes réfractaires et d'étudier l'influence des méthodes de préparation et les conditions de traitement thermiques des oxydes sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs synthétisés et sur leur activité.

Notre travail s'est donc donné les objectifs spécifiques suivants :

- étudier, au moyen d'un catalyseur commercial UCI (GB98), les effets du ratio molaire vapeur/naphthalène, du temps de résidence, de la température de réaction sur: l'activité, la sélectivité, la stabilité et la durée de vie du catalyseur ;
- de préparer certains catalyseurs ayant des concentrations différentes de nickel sous un support d'alumine non stabilisé et sélectionner la composition optimale sur laquelle l'étude sera poursuivie;
- d'étudier l'influence de la température de calcination sur l'activité et la résistance mécanique du catalyseur;
- de déterminer les modifications des propriétés physico-chimiques apportées par le traitement de l'alumine au moyen des oxydes de magnésium, titane et lanthane;
- étudier l'influence de la concentration de chrome et l'effet de diamètre des particules sur la diffusion interne et externe ;
- étudier la durée de vie et les conditions de régénération du catalyseur ;

- d'évaluer, au moyen d'un test réactionnel qui est le reformage à vapeur du naphthalène et de dichlorobenzène, les performances des catalyseurs synthétisés ;
- d'évaluer l'activité d'autres catalyseurs tels que : la dolomite et les zéolites Y ;
- de caractériser par des méthodes physico-chimiques les catalyseurs synthétisés dans le but d'expliquer les causes de performances catalytiques (activité, sélectivité, stabilité) ;
- étudier le comportement du catalyseur sélectionné à l'échelle pilote face au gaz réel issu de la gazéification de résidus de bois et différentes compositions de RDF.

CHAPITRE 2 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

" En effet, toutes les sciences ne sont rien d'autres que la sagesse humaine qui demeure toujours une et toujours la même".

R. Descartes(1596-1656)

2.1 Mécanisme de formation de DDPC et DFPC

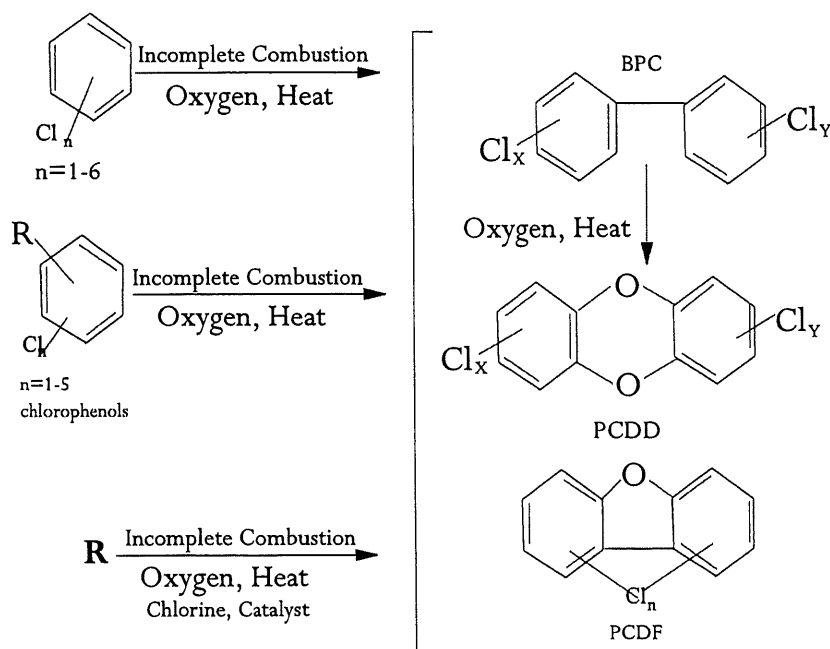
L'étude du mécanisme de formation de DDPC et DFPC durant les procédés thermiques a fait l'objet de très nombreux travaux, notamment en ce qui concerne l'incinération, la pyrolyse et la gazéification. Malgré toutes ces études, le mécanisme de formation reste encore très discuté.

Dans leur étude sur l'incinération des déchets solides, certains auteurs [Lustenhouver et coll., 1980] ont proposé trois mécanismes de formation :

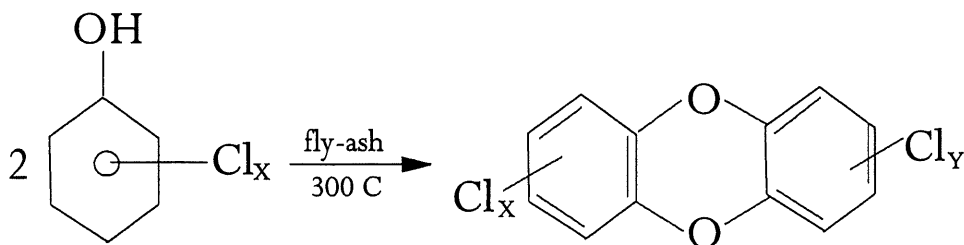
- les DDPC et DFPC non détruits durant la combustion et qui se trouvent sous forme de traces dans les déchets contenant des herbicides, des bois traités et des produits contaminés aux BPC;
- la génération à partir des précurseurs polychlorés : benzène polychloré, phénol polychloré et le PVC (polyvinyle chloride);
- la formation via la synthèse "de novo", qui est une conséquence des complexes réactions thermiques entre des composés organiques non-chlorés et le chlore.

Parmi les récentes discussions sur le mécanisme de formation de DDPC et DFPC, deux voies principales se dégagent [Altwicker et coll., 1990] :

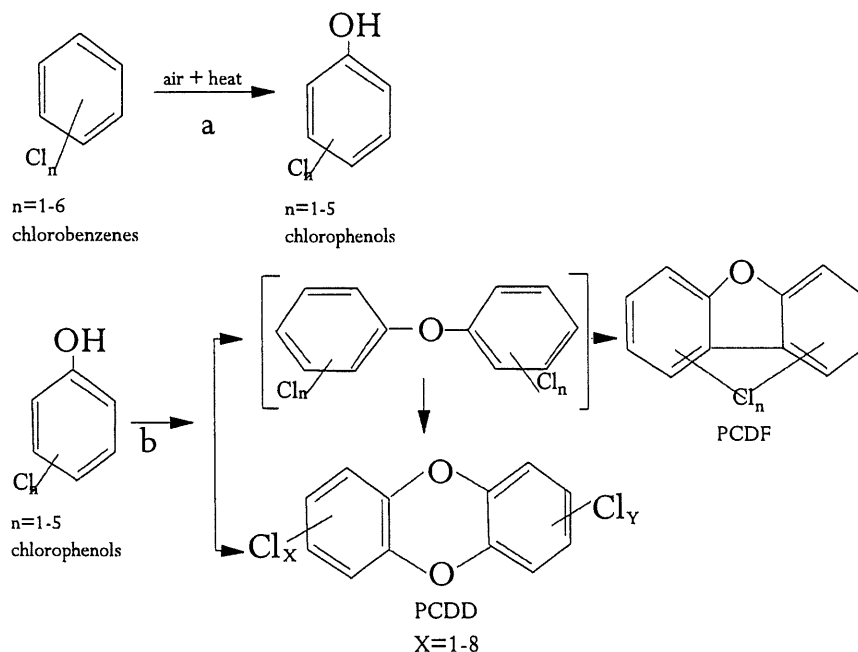
- la formation via les réactions en phase gazeuse homogène;
- la formation via les réactions hétérogènes. Le schéma suivant illustre les mécanismes cités ci-haut.



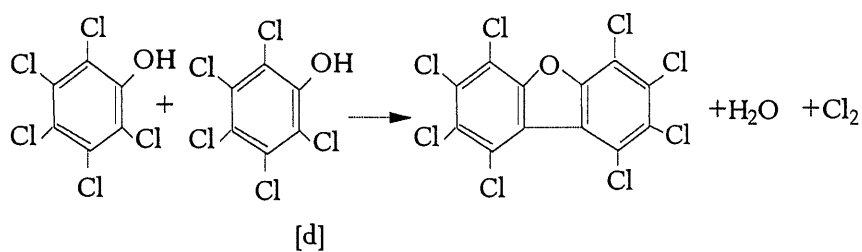
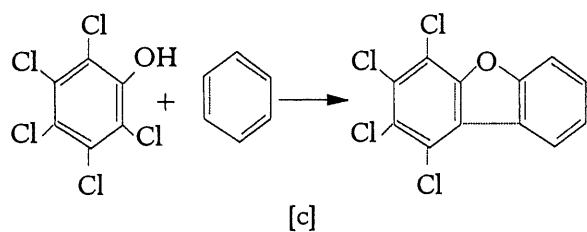
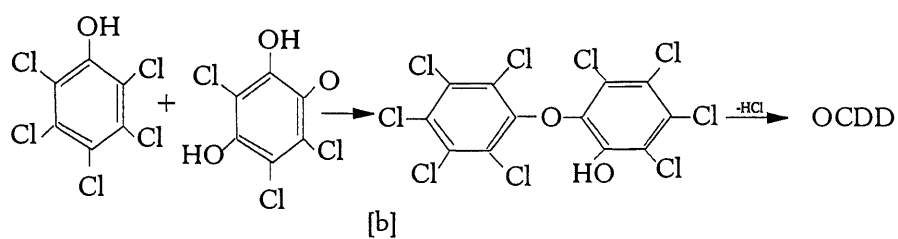
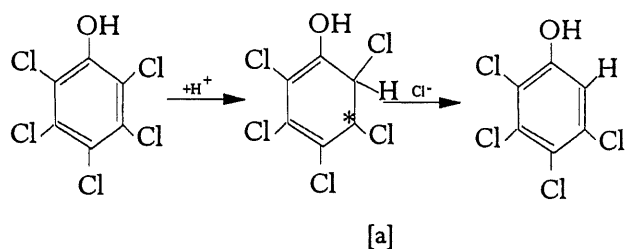
D'autres auteurs [Karasek, 1987; Dikson, 1989; Lippert, 1991] ont observé la nécessité de la présence de précurseurs polychlorés qui réagissent sur la surface des particules de cendres volantes entre 250-400°C. Ils ont mis en évidence le rôle catalytique des particules de cendres volantes lors de réactions qui ont eu lieu dans la zone post-combustion. Ils ont conclu que le cuivre présent dans les cendres volantes est un agent catalytique actif pour la chlorination électrophilique des structures aromatiques. Ils ont prouvé leurs hypothèses par la conversion de chlorophénol en dibenzodioxine selon la réaction :



Une autre étude [Buser, 1979] a montré la formation de PCDD/F à partir du chlorobenzène selon le schéma suivant :



La pyrolyse de phénol polychloré donne des composés polycycliques polychlorés selon un mécanisme de réactions impliquant le radical libre [Narang et coll., 1991]. Le mécanisme suivant a été proposé :



Certains auteurs [Ballshmiter, 1983; Braunmuller, 1988] ont soutenu la thèse selon laquelle les précurseurs pouvaient être présents dans les déchets ou pouvaient être formés dans la zone de post-combustion (300 à 400°C) à partir des multiples réactions qui impliquent l'aromatisation des composés aliphatiques et la chlorination des noyaux aromatiques par le chlore formé à partir de la réaction de Deacon. Ils ont montré que toutes les combinaisons de C, H et des composés organo-chlorés et inorganiques chlorés peuvent conduire à la formation de DDPC et DFPC. Ce mécanisme basé sur les réactions en phase homogène est présenté sur la figure 2.1.

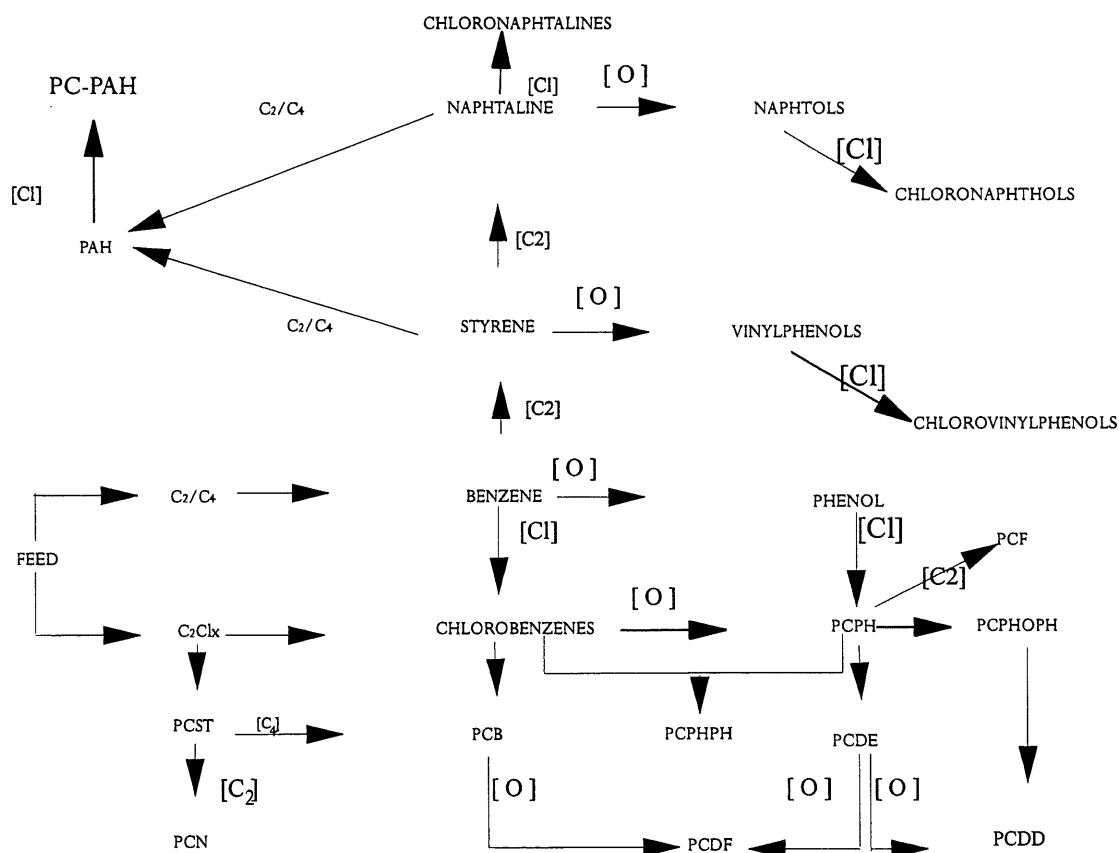


Figure 2.1 Formation des HAPs et PCDD/F en phase homogène

Il s'agit des réactions impliquant le C₂/C₄, phenoxy-, chloro-, chlorophenyl-, chlorophenoxy-, et le radical OH. PCST Polychlorostyrenes; PCN Polychloronaphtalenes; PCB

Polychlorobiphenyls; PCPH Polychlorophenols; PCPHOPH Polychlorophenoxyphenols; PCDE Polychlorodiphenyls Ethers; PCF Polychlorobenzofuran; PCDF Polychloro-dibenzofurans; PCDD: Polychlorodibenzidioxines; PAH Polyaromatic Hydrocarbons; PCPAH Polychloropolyaromatic Hydrocarbons

Le mécanisme de formation de PCDD/F par la synthèse "de novo" a été proposé par différentes études [Stieglitz et coll., 1989; Zwick et coll., 1989]. Ce mécanisme implique aussi l'aromatisation des composés aliphatiques et la chlorination des noyaux aromatiques par le chlore inorganique; cependant la présence des précurseurs n'est pas nécessaire. Le schéma suivant est notamment proposé :



Des récentes études [Altwicker et coll., 1993; Milligan et coll., 1994] ont apporté des nouveaux éléments sur la controverse de la formation de DDPC et DFPC à partir de précurseur ou de la synthèse "de novo". Leur étude qui a porté sur les réactions des formes isotopiques $^{13}CO_2$ et ^{13}CO avec les cendres volantes, a prouvé la nécessité de la présence des précurseurs ; l'hypothèse qu'ils ont proposé, comporte trois mécanismes selon le temps de réaction :

- la formation en phase gazeuse (100-1000 sec) ;
- le mécanisme selon Eley-Rideal qui consiste à la réaction (temps de réaction d'ordre 1 sec) entre le précurseur en phase gazeuse avec le précurseur adsorbé ;
- le mécanisme selon Langmuir-Hinshelwood qui consiste à la réaction (temps de réaction 0.1 à 10^{-4} sec) entre les espèces adsorbées des précurseurs sur la surface du solide.

2.2 Mécanisme de dégradation de DDPC et DFPC

Les données de la littérature, sur la cinétique et le mécanisme de dégradation de ces composés, peuvent être résumées de la façon suivante : i) la dégradation requiert deux voies: la déchloration et la décomposition; ii) les produits de la décomposition ne sont pas encore bien connus ; iii) manque des données cinétiques pour prouver les hypothèses formulées ; iv) le rôle de la vapeur d'eau sur la surface catalytique n'est pas encore élucidé.

La cinétique de la décomposition de l' octochlorodibenzofuranne et octodibenzo-p-dioxine, a été étudiée, dans une atmosphère d'air et en présence des particules de cendres volantes [Demetrio et coll., 1995]. Dans une gamme de température de réaction variant entre 200 à 350°C, les auteurs ont observé que la décomposition suit une cinétique de pseudo 1^{er} ordre et la déchloration est une réaction de 1^{er} ordre. Ils ont suggéré un mécanisme dont l'étape d'adsorption est suivie par la décomposition et la déchloration ; toutes ces deux voies impliquent la scission des liaisons C-Cl (339KJ/mol), C-O (358KJ/mol), C-H (413 KJ/mol) et C-C (347 KJ/mol). La scission des ces liaisons, dans une molécule stable, comme OCDD/F, nécessite au moins l'apport d'énergie équivalente à la force de liaisons.

La différence d'énergie de liaison dans DDPC/DFPC est de l'ordre suivant $Cl < OR < H < Ph$; du point de vue thermodynamique, la déchloration est favorisée par rapport à la scission de C-O, de C-H et C-C. Cependant l'énergie de dissociation de liaison est influencée par le nombre de chlores. Selon les conditions de l'expérience et de la structure de la molécule, la scission peut se faire selon deux voies : la voie homolytique et hétérolytique. En phase gazeuse, le clivage homolytique est favorisé suite à la formation des radicaux libres ; les molécules symétriques polaires, à l'exemple de DDPC sont prédisposés à la formation d'un radical. En phase aqueuse, le clivage hétérolytique est favorisé en présence des catalyseurs acides bases.

Une étude sur la variation de l'énergie d'activation de la décomposition et déchloration de DDPC et DFPC, a montré que l'énergie d'activation de ces deux réactions est considérablement plus faible que l'énergie de dissociation des liaisons C-O, C-C, et C-Cl [Narang et coll., 1991]. Le clivage de ces liaisons est probablement non thermique, et dû à l'attaque des radicalaire ou par des catalyseurs. Ces auteurs ont formulé l'hypothèse selon laquelle la déchloration est due à l'attaque du radical d'hydrogène sur OCDF ou OCDD pour former un

intermédiaire. La figure 2.2 montre le mécanisme de l'hydrodéchlorination des OCDD et OCDF. La décomposition de l'intermédiaire n'a pas été notée dans cette étude.

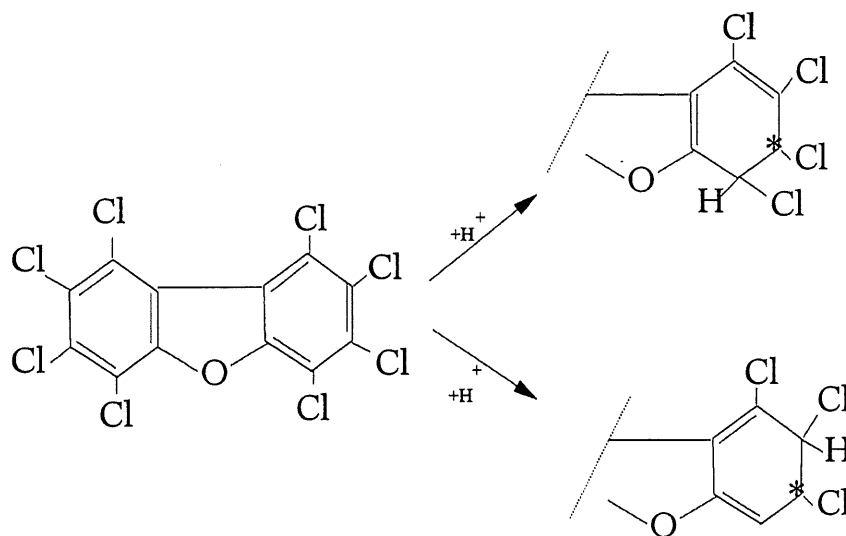


Fig.2.2 Mécanisme de l'hydrodéchlorination

Les observations de Narang sont similaires à celles rapportées dans d'autres travaux [Hutzinger et coll., 1983]. L'énergie d'activation pour la réaction de décomposition ($39.50 \text{ kJ mol}^{-1}$) est considérablement plus faible que l'énergie requise pour la scission thermique de la liaison C-O (358 kJmol^{-1}). Ceci indique que le clivage de la liaison ne peut être fait qu'en présence d'un catalyseur ; d'autre part l'énergie d'activation de déchlorination (54.52 kJmol^{-1}) est inférieure à l'énergie de scission de la liaison C-Cl (339 kJmol^{-1}). Ceci indique aussi la nécessité d'un catalyseur pour ce genre de scission. Par ailleurs la dégradation peut se faire selon le mécanisme d'hydrodéoxygénation ou par polycondensation. Le schéma de la figure 2.3 représente le mécanisme d'hydrodéoxygénation

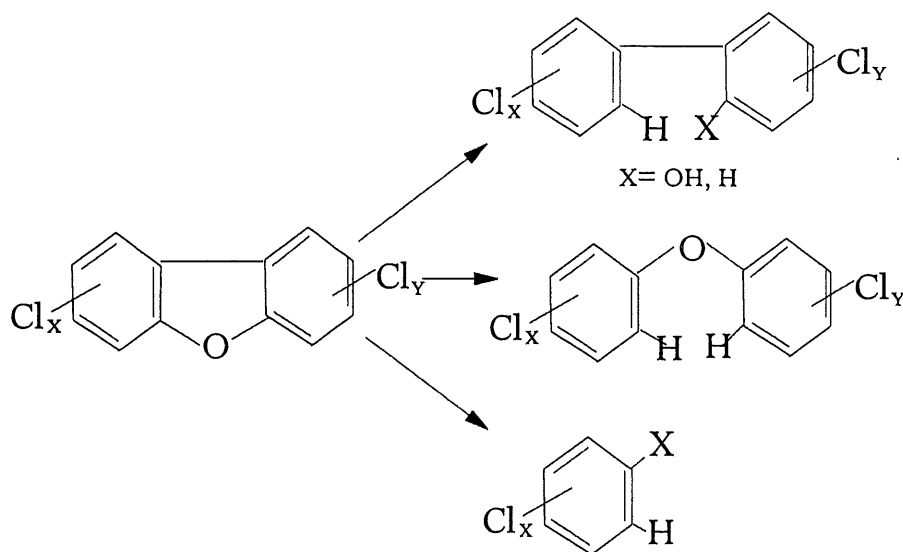


Fig 2.3 Mécanisme d'hydrodéoxygénation

La dégradation par polycondensation [Boyd, 1985] peut se produire selon les étapes suivantes: le dibenzo-p-dioxine en présence de Cu(II) ou Fe(III) forme des radicaux cationiques; il en résulte une déshydratation de Cu(II) qui consiste à l'interaction de la matrice de dioxine avec le Cu(II) à travers l'électron π sur le site vacant, conséquemment une réduction du Cu(II) en Cu(I) et la formation d'un radical cationique de dioxine. Ce dernier constitue l'intermédiaire vers la destruction, cependant les produits de décomposition ne sont pas mentionnés dans cette étude.

Le mécanisme de réduction de PCB a été étudié en présence d'un catalyseur à base de titane Cp_2TiBH_4 [Yumin et coll., 1995]. Le schéma de la figure 2.4 représente un mécanisme basé sur un transfert d'électron.



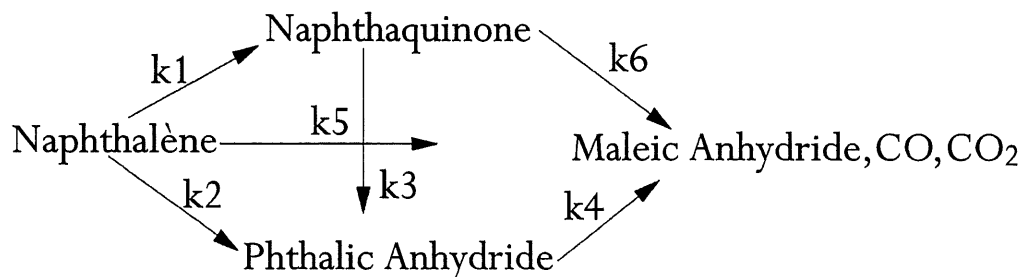
product

18

2.3 Mécanisme de dégradation des HAPs

Le mécanisme de dégradation des HAPs dépend essentiellement de l'agent de reformage (vapeur d'eau, air, hydrogène), les sites catalytiques et les conditions d'opérations.

Les résultats d'une étude sur l'oxydation catalytique du naphthalène, ont montré que la conversion du naphthalène donnait 50% en naphthaquinone et 50% en anhydride phthalique ; la combustion complète du naphthalène n'a pas eu lieu [De Maria, 1961]. Une autre étude [Calderbank et coll., 1952] a montré une conversion de 65% en naphthaquinone et 35% en anhydride phthalique. D'autres auteurs [Ioffe et coll., 1954] ont observé une conversion de 40% en naphthaquinone et 60% en anhydride phthalique. Cependant toutes ces études convergent sur le fait que le naphthaquinone constitue un intermédiaire et l'oxydation de ce dernier aboutit à la formation d'une petite quantité de CO et CO₂. Le mécanisme d'oxydation du naphthalène proposé par ces auteurs peut être représenté par le schéma suivant :



Le mécanisme de reformage à la vapeur reste encore très discuté ; il existe beaucoup de spéculation dans l'interprétation compte tenu des conditions d'opérations et de type de catalyseurs utilisés.

Lors d'une étude sur le reformage du naphthalène par la vapeur, il apparaît que la vitesse de décomposition du naphthalène est contrôlée par une rupture thermique de la liaison C-H [Garcia et coll., 1989]. Cette rupture produit un radical naphthyl qui peut d'une part se dégrader en hydrocarbures légers et d'autre part par condensation et polymérisation il produit le coke. Le schéma représentant ce mécanisme est le suivant :

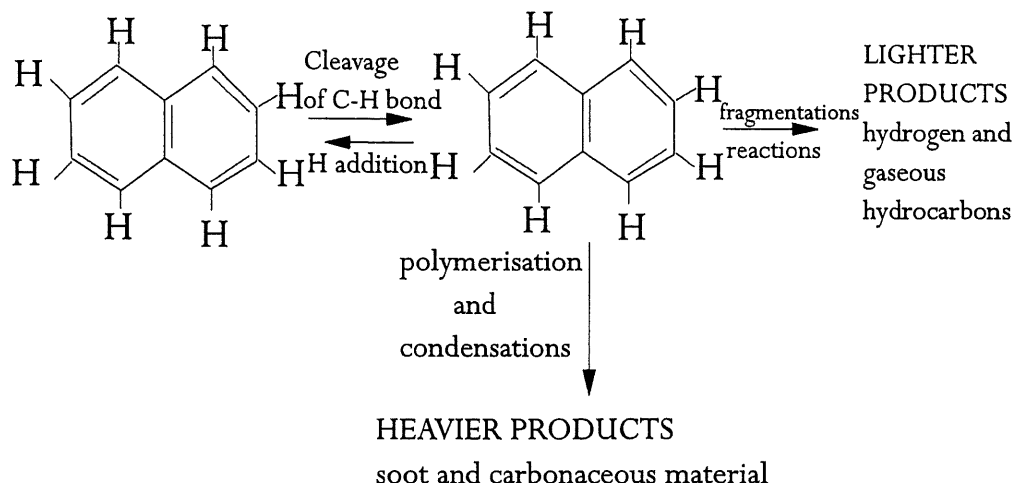


Figure 2.5 Schéma simplifié de la décomposition du naphthalène

Le reformage du naphthalène par la vapeur sur la dolomite a été rapportée [Henrik et coll., 1992]. Selon cette étude l'étape d'initiation consiste à l'extraction de l'atome d'hydrogène de la molécule du naphthalène ; le site actif responsable de cette extraction serait la présence d'atome d'oxygène sur la dolomite. En outre le radical formé après extraction de l'atome d'hydrogène peut ou ne pas quitter la surface catalytique et réagit comme un intermédiaire. Par contre le mécanisme proposé dans une autre étude [Morita, 1978] suggère que l'intermédiaire est adsorbé sur la surface du catalyseur.

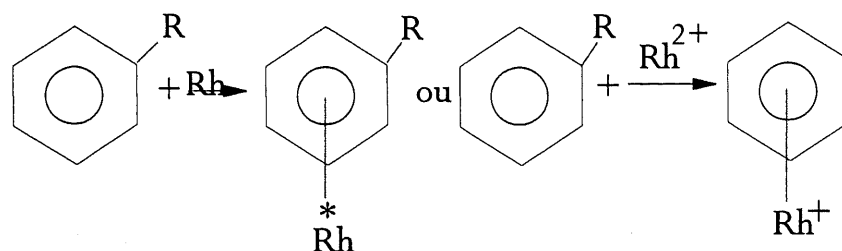
Le mécanisme de reformage à la vapeur de l'alkylbenzène sur le catalyseur Rh/Al₂O₃, comporte les étapes suivantes [Duprez et coll., 1982 ; Grenoble et coll., 1978]:

- a) l'adsorption et dissociation de la molécule d'eau sur le support ; suivie de la formation des groupes hydroxyles sur la surface catalytique ;
- b) l'adsorption et dissociation de l'hydrocarbure sur les sites métalliques ;
- c) migration et transfert du groupe hydroxyle du support vers le métal ;
- d) réaction sur les sites métalliques : les fragments déshydrogénés et le groupe hydroxyle réagissent pour former H₂, CO et CO₂.

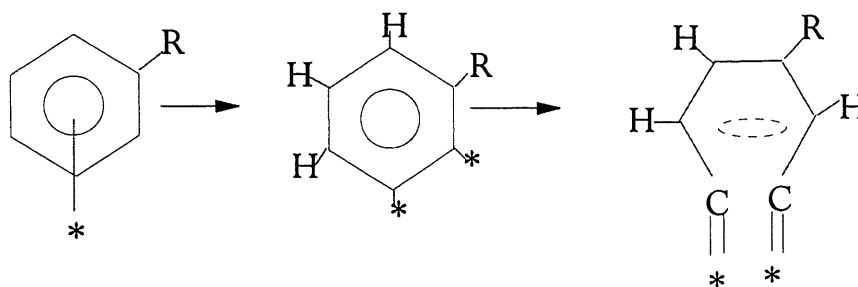
Plus tard, une autre étude [Duprez, 1984] a suggéré l'existence de deux types de sites sur la surface du catalyseur : site 1 responsable de la déalkylation ou de déshydrogénation et site 2

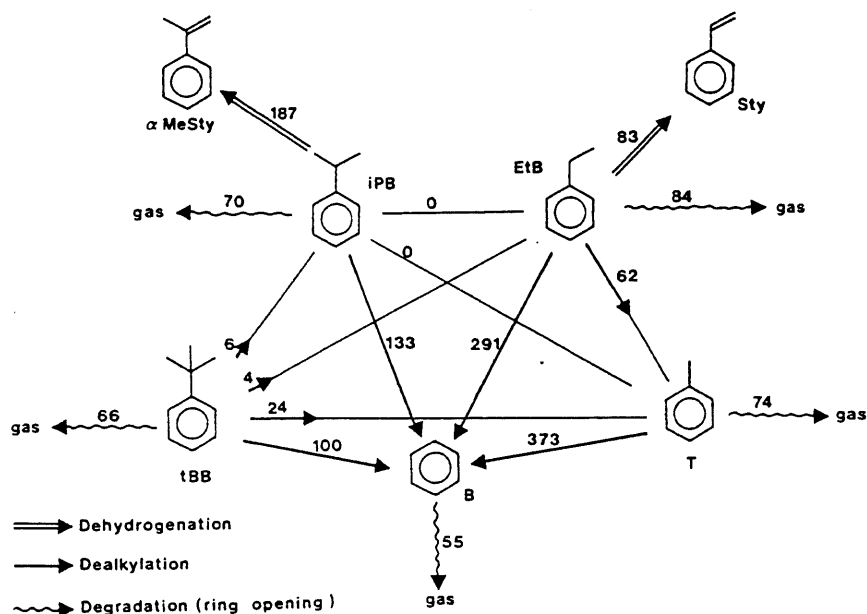
responsable de l'ouverture du noyau aromatique. Le processus aboutissant à l'ouverture du noyau peut être décrit comme ci-dessous :

a) la formation d'un complexe π entre le noyau aromatique et le métal



b) le changement du complexe π en complexe γ ; cette étape constitue la partie contrôlante de l'ouverture. Le mécanisme global proposé par Duprez est présenté sur la figure 2.6.





La figure 2.6 représente le mécanisme global proposé par Duprez

Le mécanisme de reformage des HAPs par la vapeur a été étudié par plusieurs auteurs [Sinfelt, 1969; Topsoe, 1973; Numaguchi, 1991]. Ce mécanisme comporte une étape initiale de déshydrogénation suivie par la rupture de la liaison C-C et la formation d'un radical aromatique sur la surface catalytique. La réaction du radical et le groupe hydroxyle conduit à la formation du CO, CO₂ et de l'hydrogène.

Compte tenu de la présence de l'hydrogène dans le gaz issu de la gazéification de la biomasse; la compréhension du mécanisme de l'hydrocraquage nous permettra d'évaluer l'influence de l'hydrogène sur la cinétique de reformage.

Le mécanisme d'hydrocraquage du fluorène sur le catalyseur NiW/Al₂O₃ comporte l'hydrogénation du noyau aromatique sur les sites métalliques et ensuite le craquage sur les sites acides [Michael, 1991]. Le schéma de la figure 2.7 peut être interprété de la façon suivante :

-
- Fluorene
- HF
- Iso-HHF's
- CH:M:B
- CH:TOL
- MCP:TOL
- MCP:M:B
- MCH
- CH
- MCP
- DMCP
- $k_1 (0.13)$
 $k_2 (0.90)$
 $k_3 (0.16)$
 $k_4 (0.04)$
 $k_5 (0.002)$
 $k_6 (0.03)$
 $k_7 (0.03)$
 $k_8 (0.13)$
 $k_9 (0.03)$
- P1
 P2
 P3a
 P3b
 P4
 P5
 P6

23

Plusieurs études [Hill et coll., 1972 ; Qadar, 1973; Brown; 1975] sur le craquage des aromatiques polycycliques condensés ont montré que le mécanisme de ces réactions comporte l'hydrogénation, isomérisation, scission de liaison C-C et rehydrogénation. Des observations similaires ont été notées dans les études d'hydrocraquage de naphthalène, tétraline, anthracène, phénanthrène et pyrène, au moyen d'un catalyseur nickel supporté sur l'alumine [Flinn, 1960; Sullivan, 1961; Egar et coll., 1964]. Le mécanisme proposé par ces auteurs est présenté sur la figure 2.8.

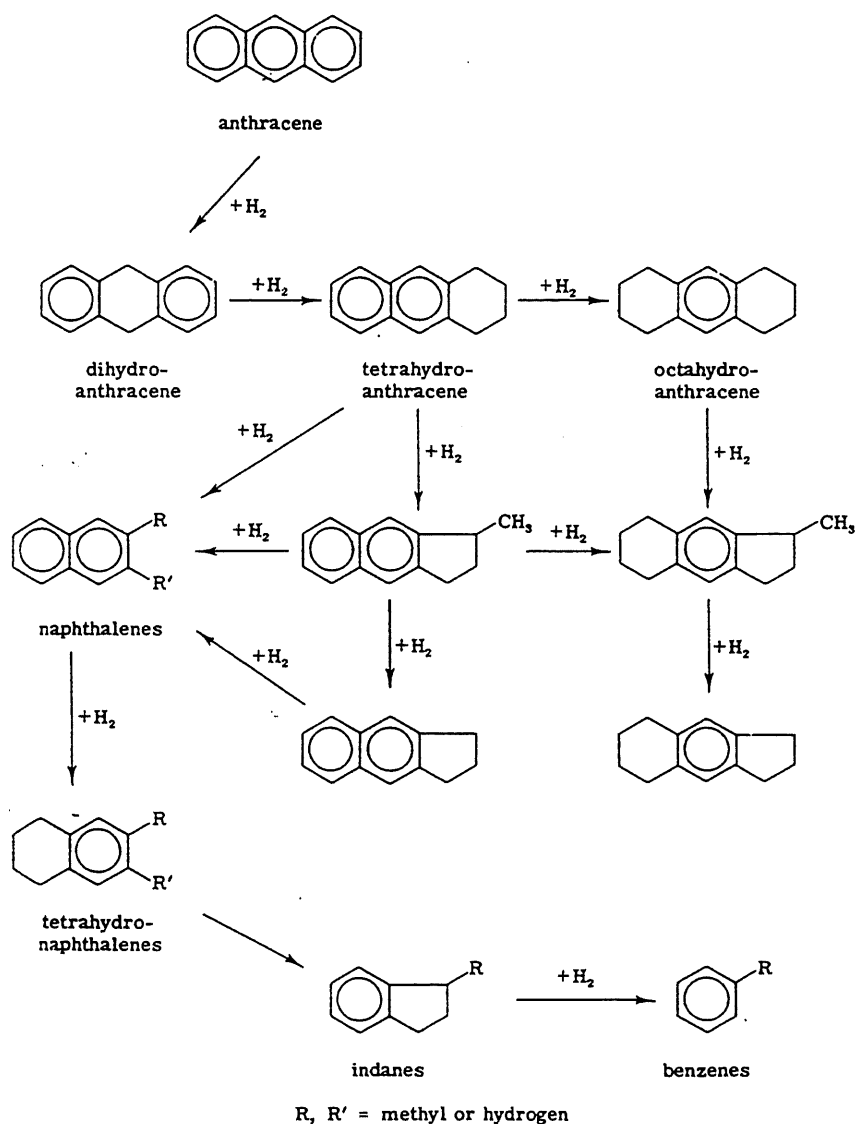


Fig.2.8 Mécanisme de l'hydrocraquage de l'anthracène

2.4 Les catalyseurs de reformage

Les réactions de reformage sont endothermiques et se produisent avec augmentation du nombre de molécules. Elles sont favorisées par les hautes températures et les basses pressions. Dans ces conditions les réactifs sont gazeux et l'ensemble de l'opération se déroule en catalyse hétérogène et en phase vapeur.

Les catalyseurs utilisés pour le reformage sont : les métaux supportés, les zéolites et les oxydes (tableau 2.1).

Les métaux supportés comportent plusieurs sites susceptibles d'activer à la fois des réactions de déshydrogénation, rupture de liaison C-C, et le reformage des hydrocarbures légers en CO et H₂ ; cependant l'empoisonnement des sites métalliques par les composés sulfurés ou chlorés contenus dans la charge et la désactivation due au dépôt du coke restent deux problèmes clefs à résoudre.

Les oxydes sont caractérisés par une faible activité d'une part mais aussi par un manque de sélectivité en CO et H₂.

Les zéolites sont caractérisées par une acidité élevée pouvant promouvoir le craquage de liaison C-C, cependant les conditions de reformage (haute température et excès de vapeur d'eau) conduisent à la perte de cristallinité et diminution de la résistance à l'écrasement.

Tableau 2.1 Répertoire de catalyseurs de reformage

Auteur	Catalyseur	Hydrocarbures visés	observations
[Balashova, 1966]	Ni(2.7%)/SiO ₂	hexane	le support n'est pas résistant à la vapeur
[Bhatta, 1967]	Ni(3-7%)/Al ₂ O ₃	butane	désactivation très rapide du catalyseur
[Stiles, 1972]	NiO:30%.Cr ₂ O ₃ :15% La ₂ O ₃ :7%/Al ₂ O ₃	méthane, éthane, propane	activité réduite
[Edwin, 1975]	NiO:17%.Cr ₂ O ₃ :13% K ₂ O:2%/Al ₂ O ₃	méthyle-naphtalène	la conversion est inférieure à 90%
[Kawagoshi, 1977]	NiO:30%.Ag:2%. La:2%/Al ₂ O ₃	hydrocarbures paraffiniques	activité réduite

[Grenoble, 1978]	1%Ru;1%Rh; 1%Pd;1%Pt;1%Ir;1% Os;5%Ni	toluène	la conversion du toluène n'est pas complète
[Setser, 1983]	Rh 6% ou Ni 50% sur support d'alumine stabilisé par La ₂ O ₃	hydrocarbures sulfureux	faible résistance à l'abrasion et perte rapide de l'activité
[Sambrook, 1984]	NiO:30%.La:15%	hydrocarbures paraffiniques	faible activité pour les HAPs
[Leftin, 1985]	NiO:50%. La:10-25%	hydrocarbures sulfureux(naptha)	faible activité pour les HAPs
[Magne, 1985; Donnot, 1985; Corella, 1989; Simmel, 1990]	dolomite (MgO.CaO)	naphtalène	la conversion n'est pas complète
[Yamashita, 1988]	Pd:1%/La ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	méthane	faible activité due à la température de calcination(1200°C
[Williams, 1991]	NiO:36%.Cr:2%.Si:5% Mg:5%.K:3%	éthane, propane, butane	faible activité pour les HAPs
[Numagushi, 1991]	Ni:6-8%/Al ₂ O ₃	méthane	faible activité pour les HAPS
[Michael, 1991]	Ni:4-7%/Al ₂ O ₃ Ni:5%.W:27%/Al ₂ O ₃ Ni:5%.Mo:13%.zéolite	fluorène	conversion inférieure à 90%
[Bonneau, 1991]	Ni:5%.W:9%.K:3% /Al ₂ O ₃	méthyle -naphtalène	conversion inférieure à 60%
[Nihonmatsu, 1991]	Ni:2-9%.Mo:15% /Al ₂ O ₃	asphaltène	formation de coke considérable
[Nunzru, 1992]	CaO/Al ₂ O ₃ TiO ₂ /MgO	naphta	désactivation rapide du catalyseur
[Teresita, 1992]	Pt:0.3%.Re:0.3% /Al ₂ O ₃	naphta	désactivation rapide du catalyseur
[Corella, 1993]	Ni:20%.Mg:20%/ Al ₂ O ₃ .SiO ₂	goudrons	durée de vie du catalyseur:34 heures

Les catalyseurs utilisés spécifiquement lors de la conversion des goudrons présents dans le gaz issu de la gazéification de la biomasse ont été rapportés [Mudge et coll., 1988]. Ces catalyseurs sont répertoriés dans le tableau 2.2

Tableau 2.2 Catalyseurs de reformage des goudrons

Catalyseur	Source	Agents actifs	Support
NCM	W.R.Grace	9.5% Ni 4.25% CuO 9.25% MoO ₃	SiO ₂ -Al ₂ O ₃
G90C	United Catalysts	15% Ni	70 à 80% Al ₂ O ₃ 5 à 8% CaO
GB98	United Catalysts	43% Ni 4% Cu 4% Mo	Alumina
C20-07-02	United Catalysts	1.5% P 3 à 4% NiO 13 à 15% Mo	Alumina
ICI-46-1	Imperial Chemical Industries	16.5% Ni (21% NiO)	14% SiO ₂ 29% Al ₂ O ₃ 13% MgO 13% CaO 7% K ₂ O 3% Fe ₂ O ₃
NT 506	Katalco	5 à 8% NiO 25 à 30% MoO ₃	Alumina
NT 550	Katalco	4 à 7% NiO 18 à 22% WO ₃	Alumina

La plupart de ces catalyseurs contiennent soit le molybdène, soit le CaO ou soient les alcalins. La présence de l'oxyde de potassium peut augmenter le pouvoir de gazéification du catalyseur [Sambrook, 1984]; cependant lorsque la température d'opération est supérieure à 500°C, le potassium s'évapore de la structure du catalyseur. Cette évaporation entraîne une perte de poids et de surface spécifique du catalyseur [Kawagoshi, 1977].

Le molybdène peut protéger le nickel contre les attaques des composés chlorés , cependant au delà de 550°C, il s'évapore et le catalyseur est exposé à l'empoisonnement [Bartholomew, 1977].

L'oxyde de calcium peut neutraliser certains sites acides forts du catalyseur, cependant à une température supérieure à 700°C, le CaO fond et entraîne une perte de poids et de surface spécifique du catalyseur.

2.4.1 Les métaux supportés

2.4.1.1 Méthodes de préparation

Parmi les méthodes de préparation, on peut distinguer : l'imprégnation, et l'échange d'ions entre deux solutions des précurseurs.

La préparation d'un catalyseur par imprégnation consiste à disperser un agent actif sur un support inerte ou possédant lui-même une activité catalytique. L'agent actif n'est jamais introduit dans un support poreux sous sa forme définitive mais par l'intermédiaire d'un précurseur dont le choix a une grande importance sur la qualité du dépôt final, à savoir sa structure, sa granulométrie, sa répartition en fonction du diamètre du grain. Les sels précurseurs devront être décomposables de manière à éliminer les ions ou constituants inutiles par lavage ou calcination. Il faudra éviter l'emploi de sels ou agents précipitants contenant potentiellement des poisons du catalyseur, à l'exemple des ions Cl^- et S^{2-} qui sont des poisons du catalyseur.

Deux types d'imprégnation peuvent être considérés suivant qu'il y a ou non interaction entre le support et les précurseurs au moment du mouillage.

Dans le cas d'imprégnation sans interaction, le rôle du support est de présenter convenablement les agents catalytiques ; il apporte au catalyseur fini sa morphologie, sa texture et sa résistance mécanique. Le support est mis en contact avec la solution du précurseur par le mouillage ; sous l'effet des forces de capillarité, la solution s'introduit dans les pores du catalyseur et s'y répartit. Le remplissage des pores est terminé après un contact d'une dizaine de minutes avec la solution (dégagement des dernières bulles d'air). Dans le cas idéal, la concentration en soluté est la même en tout point de la porosité mais dans certains cas, le solvant moins visqueux peut diffuser plus vite que le soluté et il peut être nécessaire d'attendre plusieurs heures pour atteindre une homogénéité satisfaisante dans la totalité du volume poreux.

Le mouillage peut s'opérer suivant deux modes opératoires :

- le mouillage avec excès de solution ; le support placé est trempé, pendant le temps nécessaire à l'imbibition totale, dans la solution de sels précurseurs contenue dans une cuve ; le solide est ensuite égoutté puis séché.
- le mouillage par aspersion : le catalyseur maintenu en mouvement dans un cylindre est aspergé par la solution de sels au moyen de pulvérisateurs. L'avantage de cette technique réside dans un

mouillage progressif des grains de support, l'inconvénient tient à une moins bonne homogénéité du mouillage.

Les imprégnations avec interaction sont celles où s'établit, au moment du mouillage, une liaison entre le soluté que l'on veut déposer et la surface du support ; cette méthode aboutit à une dispersion quasi-atomique du précurseur de l'espèce active.

L'interaction entre soluté et support peut être un échange ionique, une adsorption ou une réaction chimique.

Le dépôt de platine(sel précurseur : acide chloroplatinique, H_2PtCl_6) sur des grains d'alumine constitue un exemple de préparation par échange ionique [Huttinger, 1955]. Il a observé que l'interaction entre l'alumine et H_2PtCl_6 est un échange anionique entre PtCl_6^{2-} et 2 ions hydroxyles OH^- de l'alumine ; la réaction d'échange observée est une neutralisation d'une base faible par un acide fort et pour cette raison elle s'est poursuivie jusqu'à échange complet de tous les hydroxyles de surface. Cinétiquement parlant, la vitesse de la réaction d'échange était, dans ce cas, bien plus grande que la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur des pores, d'où le dépôt préférentiel de l'ion PtCl_6^{2-} à la périphérie du grain.

L'influence des méthodes de préparation sur l'activité du catalyseur a fait l'objet de plusieurs études [Komiyama et coll., 1980 ; Gulari et coll., 1986]. L'activité des catalyseurs supportés dépend de la dispersion des particules du métal sur la surface du support. Quelle que soit l'échelle de synthèse(laboratoire ou industrielle) la méthode de préparation joue un grand rôle sur la dispersion des sites actifs.

Pour obtenir une meilleure dispersion, une multiple imprégnation de la solution du précurseur sur le support peut être utilisée [Yasuo et coll., 1987]. Cependant cette méthode ne peut atteindre un degré élevé de dispersion que pour une concentration de nickel inférieure à 10%; pour une concentration supérieure à 15%, la formation des grosses particules de nickel durant chaque étape d'imprégnation rend difficile la mise en forme du catalyseur.

Une autre imprégnation multiple consiste , après chaque imprégnation, à sécher (393K) et calciner(773K) le catalyseur [Bonneau, 1991]. Selon cette étude, cette méthode de préparation augmente la stabilité du catalyseur.

Le malaxage du précurseur avec le support constitue aussi une méthode de préparation [Kong Xiao Dong, 1991]. Le mélange du support et précurseur est séché à 50°C pendant 20

heures avant d'être calciné à 700°C. L'analyse (XRD) des échantillons préparés par cette méthode montre qu'on peut atteindre un degré de dispersion élevé pour les concentrations de nickel supérieures à 15%.

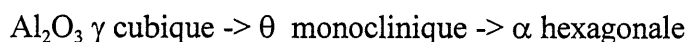
2.4.1.2 Influence de calcination

La calcination peut se situer suivant les cas avant ou après l'opération de mise en forme. Les objectifs visés durant l'opération de calcination sont l'obtention d'une structure bien déterminée pour les agents actifs ou le support, et l'obtention d'une bonne résistance mécanique. Parmi les divers types de transformations chimiques ou physiques qui s'opèrent durant la calcination, on peut citer les exemples suivants :

a) création d'une texture, généralement macrospores, par décomposition en produits volatils de substances ajoutées au solide au moment de sa mise en forme ;

B) modification de texture par frittage ; les petits cristaux donneront des gros cristaux, les petites particules des grosses ;

c) modification de structure par frittage ; on peut citer comme exemple la transformation de l'alumine avec la température de calcination représentée sur la fig 2.9. La transformation de la structure est la suivante :



d) réactions chimiques de décomposition thermique conduisant aux agents actifs ; ces réactions produisent également des agents volatils créateurs de texture et se poursuivent par une réorganisation texturale et structurale des produits de décomposition ; comme exemple :



L'effet de la température de calcination sur la surface spécifique et la dispersion de Pt sur le support d'alumine a été rapporté [Bartholomew, 1976]. Le résultat montre que le catalyseur réduit à 500°C, sans être calciné au préalable, avait une grande surface spécifique et une

dispersion élevée du métal par rapport au catalyseur précalciné à 400°C avant d'être réduit. Des observations similaires ont été rapportées [Amenomiya, 1982; Chan, 1985]. Les causes probables seraient :

- i) la calcination produit, par sintérisation, des larges particules de platine. Ces particules absorbent difficilement l'hydrogène, d'où un degré de réduction et de dispersion inférieur par rapport au catalyseur réduit sans être calciné au préalable.
- ii) avec l'augmentation de la température de calcination, l'interaction entre le métal et le support augmente ; il y a formation d'une structure stable appelée spinel (PtAl_2O_4). La formation du spinel diminue le nombre des sites actifs ou diminue la concentration de l'agent actif sur la surface catalytique d'où la diminution de l'activité catalytique [Bradson, 1965; Andrew, 1976].

La formation du spinel dépend de la température de calcination [Numagushi et coll., 1991]. L'analyse, par XRD, a montré la présence de phase spinel à partir de 873K, et l'intensité du pic de spinel augmente avec la température de calcination.

L'augmentation de la température de calcination diminue la surface spécifique du catalyseur. Il a été démontré que la perte de la surface spécifique de l'alumine est due à l'affaissement de sa structure. La perte de la surface spécifique avec la température de calcination est présentée sur le tableau 2.3

Tableau 2.3 Perte de surface spécifique avec la température de calcination

Calcination T°C	BET(m^2/g)	XRD
500	170	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
650	172	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
800	130	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
950	66	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
1,000	42	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
1,050	15	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

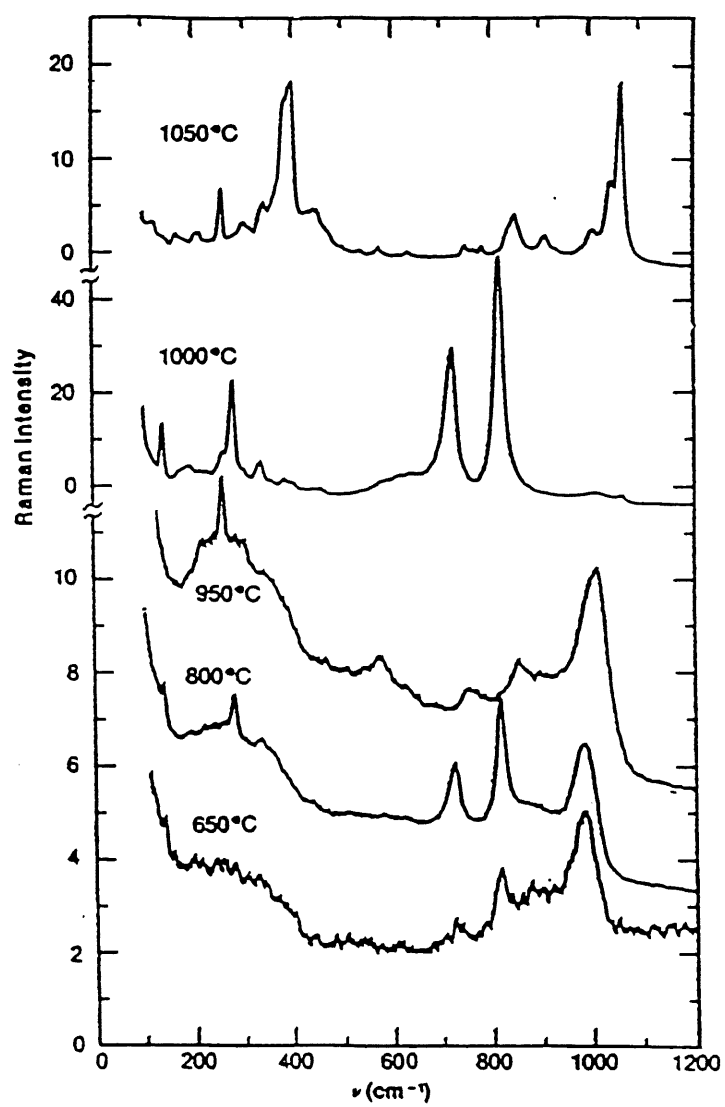


Fig.2.9 Spectre de raman de l'alumine en fonction de température de calcination

2.4.1.3 Influence des promoteurs

Les données de la littérature sur les agents actifs susceptibles d'activer le reformage à vapeur sont abondantes et nous les avons schématiquement résumées dans le tableau 2.1.

Le reformage à vapeur des alkylaromatiques sur les métaux du groupe 8 supportés a été étudié par plusieurs auteurs [Robinovich et coll., 1971; Dydukina et coll., 1972]. D'autres groupes de chercheurs allemands [Kochloefl et coll., 1976] et japonais [Kasoaka et coll., 1975] ont utilisé les métaux nobles supportés lors du reformage à vapeur des hydrocarbures. Malgré quelques différences entre les divers classements, on voit que les métaux couramment utilisés se rangent dans l'ordre d'activité suivant:



Le rhodium et le nickel sont plus actifs pour l'ouverture du noyau aromatique; 20 à 30% de conversion à 500°C; par contre le platine est essentiellement actif pour la déalkylation [Kim, 1978; Delahay, 1989]. Le catalyseur Ni-W/Al₂O₃ dopé par les alcalins augmente la sélectivité de la déalkylation tandis que le tungstène permet l'ouverture du noyau aromatique [Bonneau et coll., 1991].

Les métaux utilisés comme agents actifs du reformage sont classifiés en deux groupes [Duprez et coll., 1982] :

- a) Rh, Pd, Pt caractérisés par un mécanisme non compétitif entre les espèces oxygénées (CO) et les hydrocarbures sur les sites métalliques ;
- b) Ni, Co, Ru, Ir caractérisés par un mécanisme compétitif dont le recouvrement des espèces oxygénées est considérable ; aussitôt que CO est formé sur le catalyseur, il compétitionne avec les hydrocarbures pour accéder aux sites métalliques.

L'effet du dopage des métaux supportés par les alcalins a fait l'objet des nombreuses études [Campbell, 1982 ; Chechiewiz, 1984; Tamura, 1985 ; Kesraani, 1987]. Les alcalins renforcent l'interaction entre le monoxyde de carbone et le métal, créant ainsi une compétition sur l'accès aux sites actifs entre le CO et les hydrocarbures à reformer ; d'autre part ils augmentent la vitesse de réaction de transfert du gaz à l'eau (water gas shift reaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ;

par conséquent la sélectivité du CO_2 augmente. L'effet bénéfique des alcalins est la neutralisation des sites acides responsables de la formation du coke.

Le dopage du $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ par Li_2O et Cr_2O_3 a montré que l'addition de Li_2O dans le réseau de l'oxyde de nickel entraîne l'apparition d'un excès d'ions O^{2-} et l'apparition de Ni^{3+} ; un tel dopage accroît la concentration en ion positif susceptible de promouvoir la réaction d'oxydation. Le dopage de NiO par des ions trivalents diminue la concentration des ions positifs, décroît la vitesse d'oxydation et empêche l'attaque du réseau par les impuretés sulfurées et chlorées [LePage, 1978]. Le rôle du chrome est surtout attribué à un réarrangement de la configuration électronique présentée sur la figure 2.10.

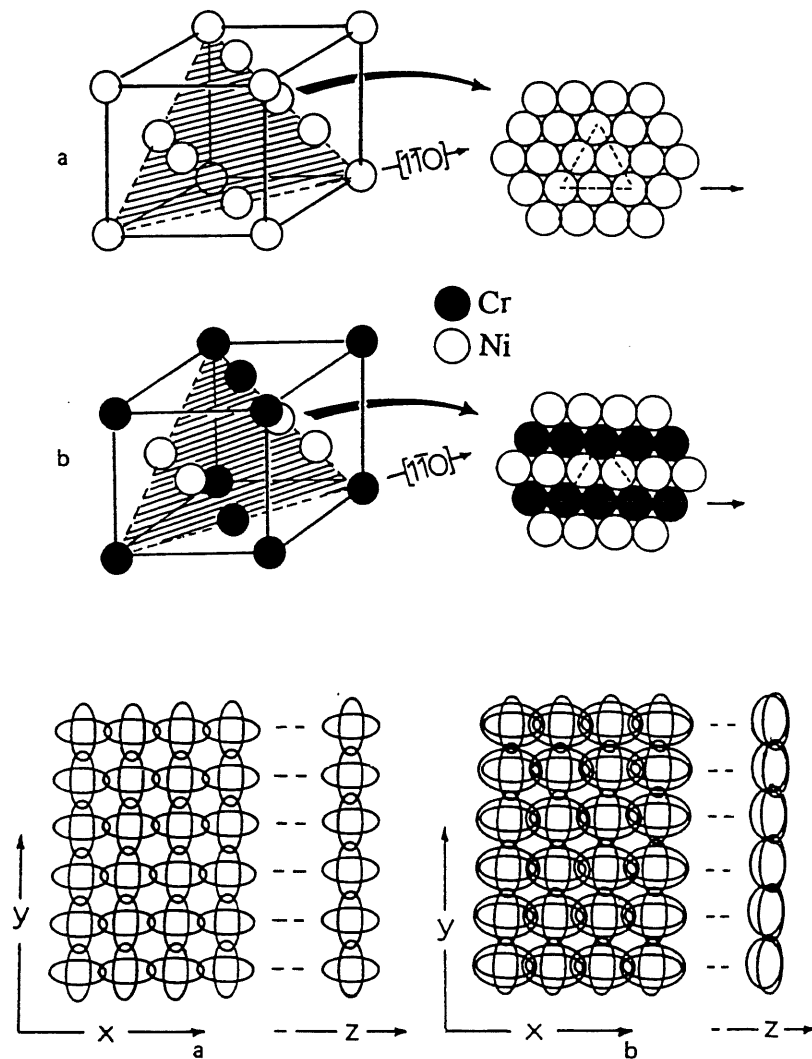


Figure 2.10 Configuration électronique après dopage par le chrome

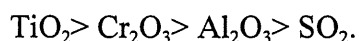
2.4.1.4 Influence du support

Le support joue un grand rôle sur la stabilité et l'activité du catalyseur. L'interaction entre le métal, la vapeur d'eau et le support peut former des sites responsables de la promotion de certaines réactions.

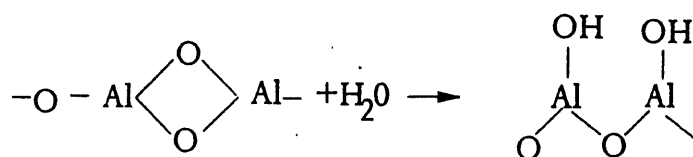
Les résultats du reformage de cyclohexane sur le Ni-C et Ni/silice ont montré que le catalyseur Ni-C n'est pas actif pour promouvoir le reformage [Balashova et coll., 1966]. Les auteurs ont attribué cette inactivité au manque d'activation de l'eau par le support de carbone.

Le reformage de n-butane sur les catalyseurs Ni-alumina et Ni-urania présente différentes cinétiques [Bhatta et coll., 1967]. La réaction est d'ordre 1 lorsque l'alumine est utilisée et d'ordre dans le cas de Ni-urania. Cette différence de cinétique est due à la capacité du support d'activer l'eau.

Le rôle primordial du support sur l'activation de l'eau a été mis en évidence par une étude du reformage de l'éthane sur le nickel imprégné dans une variété des supports (C, MgO, SiO₂, Al₂O₃) [Rostrup et coll., 1973]. Il apparaît que le Ni-C est le moins actif de tous les catalyseurs utilisés par manque d'activation de l'eau par le support de carbone. Une autre étude [Philips, 1969] sur les métaux nobles imprégnés dans le support de carbone a prouvé que ces catalyseurs sont moins actifs que le nickel imprégné sur l'alumine. Ils ont aussi conclu que le support joue un grand rôle dans l'activation de l'eau. L'ordre d'activité, des catalyseurs selon le support, est le suivant [Kochloef, 1976] :



Le rôle des groupes hydroxyles a été mis en évidence par une étude de reformage à la vapeur du toluène au moyen des métaux nobles imprégnés dans l'alumine [Dydykina, 1972]. Il apparaît que les groupes hydroxyles sur le support d'alumine sont des sites responsables pour la formation des espèces oxygénées. Cette conclusion est basée sur le fait qu'en absence de l'eau lors du reformage, l'étude par infra-rouge a montré une diminution du spectre des groupes hydroxyles ; conséquemment la diminution du CO dans le gaz formé. Par contre l'addition de l'eau restaure le spectre des groupes hydroxyles et l'augmentation du CO. Ils ont proposé un mécanisme d'activation de l'eau selon le schéma suivant :



L'étude par DRX [Liu, 1988] sur les catalyseurs Ni/SiO₂(A) et Ni/Al₂O₃(B) a montré l'existence d'un spectre attribué à la présence d'une structure spinel NiAl₂O₄ sur le catalyseur B. Par ailleurs le test de résistance à la vapeur d'eau a montré que le catalyseur B n'était pas affecté: ceci est dû à l'augmentation de la résistance mécanique favorisée par la présence de spinel.

2.4.1.5 Formation et gazéification de coke

La formation de carbone sur la surface du métal et des catalyseurs est un problème rencontré couramment dans les procédés de conversion des hydrocarbures. Le coke constitue un mélange complexe contenant une variété de carbones différents par leur structure et origine. On distingue le coke pyrolytique et le coke catalytique [Lahaye, 1974; Lacava, 1982; Bernado, 1982; Figuero, 1986; Bartholomew; 1981].

Le coke pyrolytique : formé à hautes températures d'opération(>700°C). Ces carbones pyrolytiques sont de macromolécules des aromatiques polycycliques produites par de réactions en chaîne d'un radical libre ; ils condensent en phase gazeuse et se déposent sur la surface et forment le coke selon le schéma de la figure 2.11.

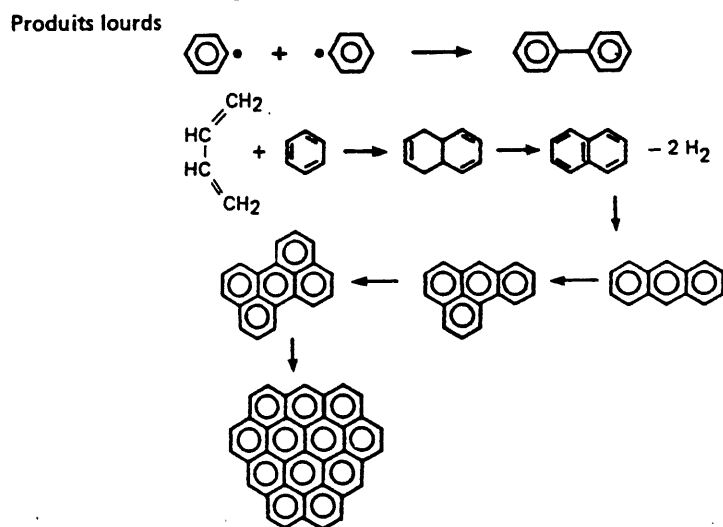
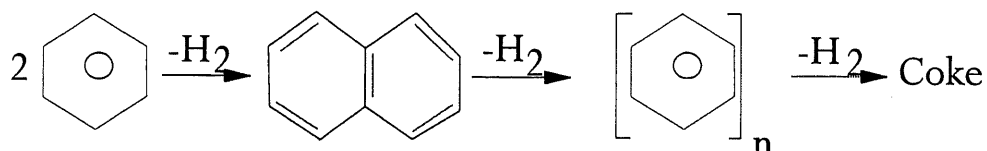


Figure 2.11 Formation de coke

L'augmentation de la température favorise la déshydrogénation des hydrocarbures aromatiques qui conduisent selon le schéma [Wu Zi Nan, 1990]

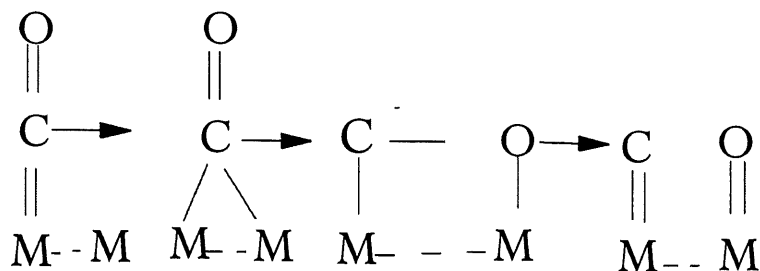


Le coke catalytique : formé à des températures relativement faibles (inférieure à 700°C) lors de réactions hétérogènes. Ce coke présente de différentes morphologies: graphite ou de carbone filamenteux (fig. 2.12).

Le mécanisme de formation du coke catalytique comporte les étapes suivantes [Figueredo, 1989] :

- l'adsorption des hydrocarbures produisant l'atome carbonium sur la surface ;
- diffusion à travers le métal et précipitation du carbone sur les bordures des particules du métal.

La composition du catalyseur joue un rôle important sur la formation du coke [Bartholomew, 1980]. La désactivation d'un catalyseur par le coke est reliée à son pouvoir déshydrogénatif du carbone atomique formé par la dissociation du CO sur le métal selon le schéma suivant :



Si le taux d'hydrogénation du carbone atomique est faible par rapport à son taux de formation, l'accumulation du carbone filamenteux aura lieu.

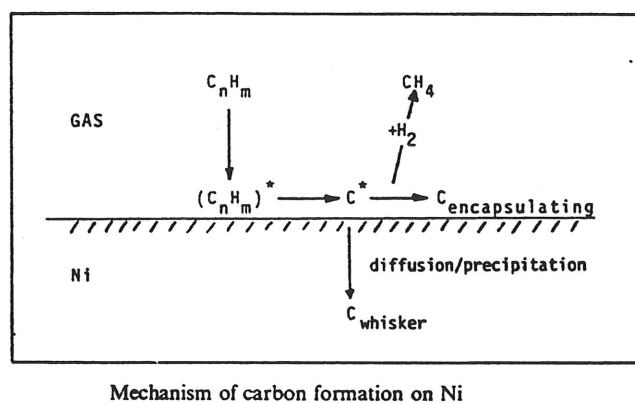
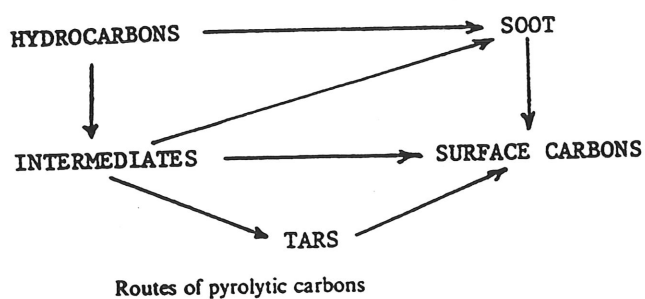
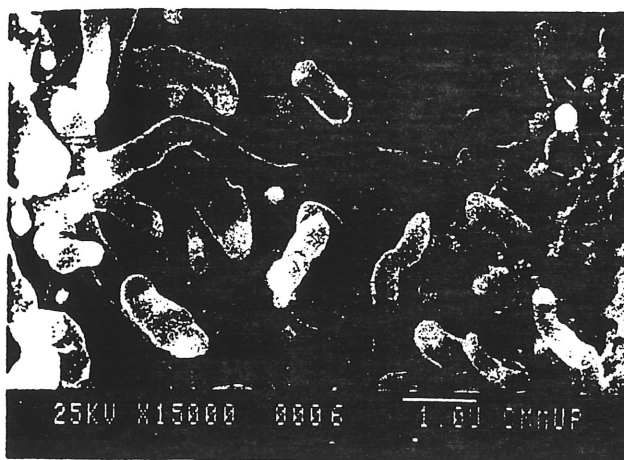
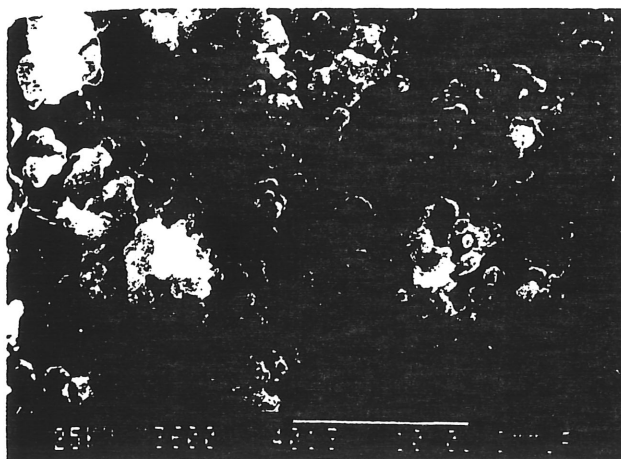


Fig 2.12 Morphologie et mécanismes de formation de coke pyrolytique et catalytique

Une autre étude [Bartholomew, 1979] a montré que le cobalt associé avec le nickel agit comme un co-promoteur d'hydrogénation du carbone activé, empêchant ainsi le dépôt de coke. Par contre l'oxyde de molybdène dans le Ni-MoO₂ peut promouvoir la dissociation du CO mais n'active pas l'hydrogène; autrement-dit, ce catalyseur a un faible pouvoir d'hydrogénation, conséquemment il se désactive rapidement par l'accumulation de coke. Par ailleurs les métaux nobles associés au nickel résistent mieux à la désactivation par le coke. Le taux de formation de coke est deux fois moins sur le Ni-Pt/Al₂O₃ et dix fois plus sur Ni-MoO₂/Al₂O₃ comparativement au Ni/Al₂O₃. Ils ont attribué ce comportement au faible taux de dissociation des espèces oxygénés sur les métaux nobles que sur le nickel.

L'effet de la teneur de l'agent actif sur la désactivation par le coke a été aussi étudié par le même auteur [Bartholomew, 1979]. Il a observé que le catalyseur contenant 30% de nickel(Ni/Al₂O₃) perd 60% de son activité pendant que celui qui contient 3% de nickel en perd seulement 20%. Il a conclu que plus la teneur est faible plus le taux de dispersion est élevé et l'interaction avec le support est forte; conséquemment le catalyseur est plus résistant au dépôt de coke.

La gazéification du coke a été effectuée en présence de l'hydrogène et le dioxyde de carbone comme agents de gazéification [Figueredo,1989]. Les résultats ont montré que le coke ne pouvait être gazéifié par l'hydrogène qu'à partir de 1300K et 1210K dans le cas de dioxyde de carbone.

2.4.1.6 Les conditions de régénération

Au cours du reformage, le catalyseur se désactive progressivement par dépôt de coke et doit être périodiquement régénéré dans des conditions bien déterminées dont on doit tenir compte lors de la conception du réacteur et du schéma de procédé.

La désactivation par coke est un phénomène très lent et de ce fait difficile à étudier. La tendance des hydrocarbures à former du coke est liée à leur basicité et ce sont effectivement les aromatiques à structure condensée de haut poids moléculaire qui sont les plus basiques et les plus adsorbés. En phase adsorbée, ces composés sont encore susceptibles de s'alkyler et le substituant alkyle peut se cycliser pour augmenter le poids moléculaire de l'aromatique de départ et donner finalement le coke. La vitesse de désactivation par dépôt de coke dépend de la nature du

catalyseur, de la nature de la charge traitée et des conditions opératoires utilisées. La désactivation est d'autant plus rapide que le poids moléculaire de la charge est élevé, la pression d'hydrogène plus basse et la température plus élevée.

Parallèlement à la désactivation par le coke, il peut exister d'autres types d'empoisonnements irréversibles, tels les dépôts de métaux et des éléments chlorés et sulfurés qui atténuent l'activité chimique du catalyseur ou obstruent les pores: le plomb, l'arsenic, le silicium, le chlore et le soufre.

Au plan de la régénération, les diverses causes de désactivation envisagées n'entraînent pas les mêmes conséquences. Les catalyseurs désactivés par le coke peuvent être régénérés en le brûlant; les catalyseurs empoisonnés par les métaux, le soufre et le chlore ne peuvent être régénérés. L'opération de combustion du coke dégage une très grande quantité de chaleur. Cette exothermicité tend à provoquer des élévations de température qu'il faut soigneusement contrôler en tout point du lit catalytique. En effet des surchauffes, même de courte durée, peuvent endommager le catalyseur.

Les conditions de régénération du catalyseur $\text{Ni-MoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été rapportées par plusieurs auteurs [Sampath, 1975; Parera et coll., 1989]. Ils ont observé qu'au delà de 550°C , l'oxyde de molybdène se vaporise et entraîne une diminution de la surface spécifique ainsi que la résistance mécanique du catalyseur. Ils ont suggéré de contrôler l'élévation de température en opérant la combustion sous faible pression partielle d'air que l'on dilue par un fluide caloporteur: vapeur d'eau ou azote. Après avoir purgé l'unité par la vapeur d'eau ou l'azote, on porte le lit catalytique à 400°C , température à laquelle on commence l'injection d'air; le débit de gaz inerte est réglé de façon à ne pas dépasser 480°C .

Chacune des deux procédures, vapeur d'eau ou azote, présente des avantages ou des inconvénients. L'opération en présence de vapeur est simple et facile à conduire mais dans certaines conditions de température, les traitements prolongés à la vapeur peuvent faire évoluer l'état de cristallisation du support aluminique: il en résulte une perte de surface, une diminution de l'activité du catalyseur et une détérioration de ses propriétés mécaniques. Dans le cas d'opérations bien conduites, les catalyseurs peuvent néanmoins supporter cinq à dix régénérations de ce type. La procédure à l'azote prévoit également d'opérer sous pression avec recirculation de l'azote; l'eau provenant de la combustion est condensée puis neutralisée. L'opération est plus

délicate à conduire et probablement plus chère que la régénération à la vapeur, mais elle ménage mieux le catalyseur et pose moins de problèmes de pollution.

Si la désactivation est due au dépôt de métaux, on ne peut espérer restaurer complètement le catalyseur par une combustion qui n'extrait pas les métaux déposés: la durée des cycles diminuera au fur et à mesure que progressera, d'un cycle à l'autre, le dépôt des métaux; il faudra changer le catalyseur avant que ce dépôt n'ait atteint le fond du lit catalytique.

Les résultats sur l'effet de la température et de la pression lors de la combustion du coke montrent qu'à 550°C, l'élimination du coke est complète et l'augmentation de la pression favorise la combustion du coke déposé sur la surface interne du catalyseur [Parera, 1989].

2.4.1.7 Le conditionnement des métaux supportés

On distingue trois sortes de conditionnement couramment utilisés dans la catalyse hétérogène: conditionnement thermique, chimique et à la vapeur d'eau.

Le conditionnement thermique consiste à élever la température du catalyseur au voisinage de la température de réaction; cette opération nécessite la présence d'un gaz caloporteur pour éviter tout endommagement possible qui peut être dû à l'exposition du catalyseur à une température supérieure à celle de calcination.

Le conditionnement à la vapeur d'eau peut augmenter le diamètre des pores du catalyseurs permettant l'accès aux grosses molécules sur les pores. Cependant la résistance mécanique diminue.

La réduction de l'oxyde de nickel supporté est illustrée sur la figure 2.13 et sur le tableau 2.4 [Bartholomew et coll., 1976]. Lorsqu'ils ont fait varier la température de réduction, ils ont constaté un parallélisme frappant entre la courbe de la quantité d'hydrogène chimisorbé et celle de l'activité chimique. Ils ont pu montrer, par diffraction X, que la partie ascendante de la courbe correspond à l'apparition du nickel métallique car les raies de diffraction de l'oxyde de nickel disparaissent progressivement pour devenir pratiquement invisibles vers 450°C. De même ils ont pu vérifier, par mesure de la grosseur des cristallites de nickel à partir de la largeur des raies de diffraction, que la partie descendante de la courbe correspondait au frittage du nickel métallique. Ils ont conclu que le conditionnement par réduction augmente la concentration du nickel métallique sur la surface catalytique et favorise la réaction d'hydrogénation.

Tableau 2.4 Influence de réduction sur le Ni/Al₂O₃

Wt% Ni/Al ₂ O ₃	Calciné à 400°C	Taux de chauffe	Surface area (m ² /g)	Dispersion de Nickel(%)
9	Oui	15°C/min	3.2	5.1
9	Oui	5°C/min	4.3	6.9
15	No	15°C/min	6.5	6.1
15	No	5°C/min	14.6	13.8

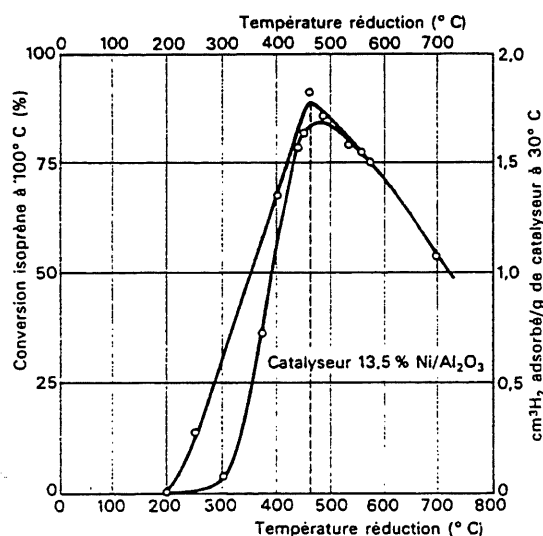


Figure 2.13 Influence de la température de réduction sur la dispersion du nickel

2.4.1.8 Influence de l'oxygène sur les métaux supportés

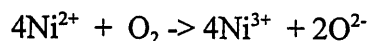
Lors de la calcination des métaux supportés, il y a formation des oxydes métalliques qui sont des oxydes semi-conducteurs (NiO, ZnO etc.). L'étude de la chimisorption de l'oxygène sur les oxydes semi-conducteurs, permet de mieux comprendre leur comportement comme catalyseurs dans maintes réactions.

On distingue les semi-conducteurs de type *p* et de type *n*.

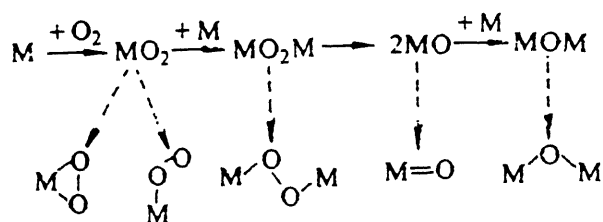
Les métaux qui peuvent former des oxydes *p*, caractérisés par un transfert des charges positives, sont ceux qui possèdent plusieurs états d'oxydation et que les oxydes correspondent à des formes oxydées inférieures (Ni²⁺, Co²⁺, Cu¹⁺..) susceptibles de passer à un degré d'oxydation plus élevé (Ni³⁺, Co³⁺, Cu²⁺). Les oxydes *n* caractérisés par une conductivité par transfert de charges

négatives sont des oxydes de métaux ne possédant qu'une seule valence ou présents dans leur état d'oxydation le plus élevé possible (ZnO, TiO₂, V₂O₅, MoO₃, Fe₂O₃).

Pour un semi-conducteur de type *p*, NiO par exemple, l'enrichissement en oxygène se traduira stœchiométriquement par l'équation suivante:



L'incorporation d'une molécule d'oxygène dans le réseau de NiO sous forme d'ions O²⁻ entraîne l'apparition de 4 ions Ni³⁺; chaque ion Ni³⁺ possédant un excès de charge positive constitue en fait un trou positif (figure 2.14); ceci justifie le fait que les oxydes de type *p* ont tendance à se gorger d'oxygène jusqu'à recouvrement complet de la surface et favorisent l'oxydation complète des hydrocarbures en CO₂ et H₂O [Le Page, 1978]. Le schéma suivant présente l'interaction entre le métal et l'oxygène :



Pour un semi-conducteur de type *n*, ZnO par exemple, l'adsorption de l'oxygène provoque le transfert des électrons des sites électron-donneurs vers la molécule qui s'adsorbe en donnant naissance à des espèces telles que O⁻, O²⁻. La surface du solide tend donc à se polariser négativement et l'adsorption de nouvelles molécules d'oxygène requiert de plus en plus d'énergie pour le transfert de nouveaux électrons vers la surface. L'adsorption d'oxygène sur un semi-conducteur *n* s'autoinhibe rapidement au fur et à mesure que croît la quantité d'oxygène adsorbée. Ce qui s'explique par la faible concentration des ions Zn⁺ et du zinc métal et par la difficulté des électrons de se mouvoir contre le champ négatif des ions O²⁻. Par conséquent ces oxydes favorisent l'oxydation partielle des hydrocarbures [Le Page et coll., 1978].

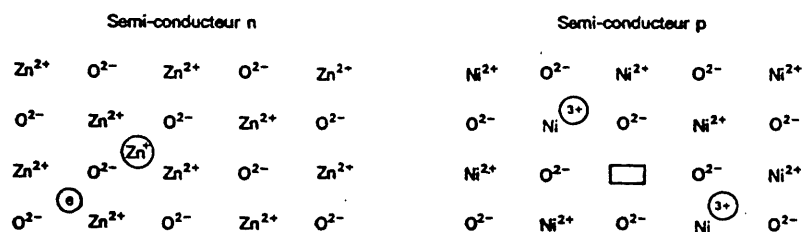


Figure 2.14 Configuration électronique de semi-conducteur

2.4.2 Les oxydes

2.4.2.1 Généralités sur les oxydes

Les catalyseurs oxydes mixtes peuvent être soit massiques, soit supportés. Le reformage utilise le plus souvent des oxydes massiques ayant une structure définie et en particulier de structures spinel et perovskite.

Les spinels doivent leur nom à l'espèce minéralogique naturelle $MgAl_2O_4$. La majorité répondent à la formule -type $M^{2+} M_2^{3+} O_4$ (AB_2O_4). Ils ont une structure cubique dont chaque maille contient 32 atomes d'oxygène et 64 sites tétraédriques et 32 sites octaédriques, dont respectivement 8 et 16 seulement sont occupés. Le cation A^{2+} est fortement lié dans la structure spinelle et la rend moins réductible.

La figure 2.15 représente la structure cristalline de $MgAl_2O_4$, le magnésium occupant les sites tétraédriques et l'aluminium les sites octaédriques.

Les perovskites ont une structure de base cubique. La majorité des composés perovskites ont pour formule générale ABO_3 et ont l'arrangement atomique représenté sur la figure 2.16.

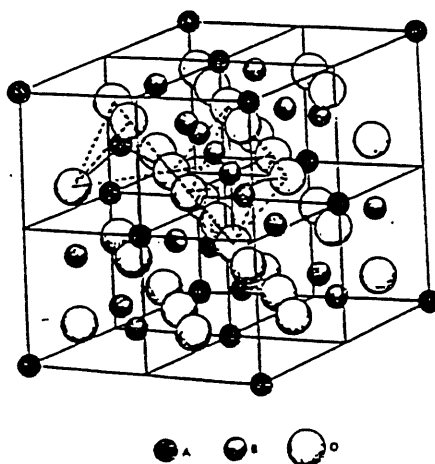


Fig 2.15 Structure cristalline spinelle $MgAl_2O_4$

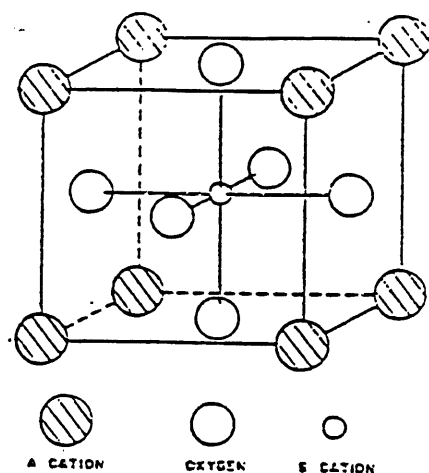


Fig 2.16 Structure cristalline des pérovskites

2.4.2.2 Méthode de préparation

La préparation des oxydes se fait généralement par précipitation des solutions précurseurs. Parmi les paramètres importants de la précipitation on peut citer entre autres la concentration des solutions, le pH, la température de précipitation, le mode et la régularité d'injection des solutions, le temps et les conditions de mûrissement, le lavage, le séchage, la température et la durée de la calcination finale.

Pour atteindre une précipitation simultanée et relativement homogène, deux techniques peuvent être utilisées:

- la première technique, dite "coprécipitation instantanée" consiste à verser rapidement les solutions précurseurs dans une solution NH_4OH diluée. Les conditions de la réaction, telles la concentration des solutions et la température de réaction sont choisies au préalable compte tenu de la solubilité et la dissociation des précurseurs utilisés. Cette technique ne peut être utilisée que pour préparer des petites quantités de catalyseur; sinon l'agitation n'est pas suffisante pour assurer une coprécipitation instantanée.
- la deuxième technique (figure 2.17) est la coprécipitation à pH contrôlé. Par cette méthode, on aboutit à des composés homogènes; car le pH reste constant tout au long de la réaction et l'injection de deux solutions est régulière et constante. cette méthode est intéressante lorsque l'on veut préparer des quantités relativement importantes de catalyseurs; cependant elle se révèle difficile à mettre en oeuvre pour préparer des petites quantités car il faut attendre d'atteindre un

régime stable et régulier des injections pour bien contrôler le pH, ce qui nécessite la manipulation de quantités importantes des solutions.

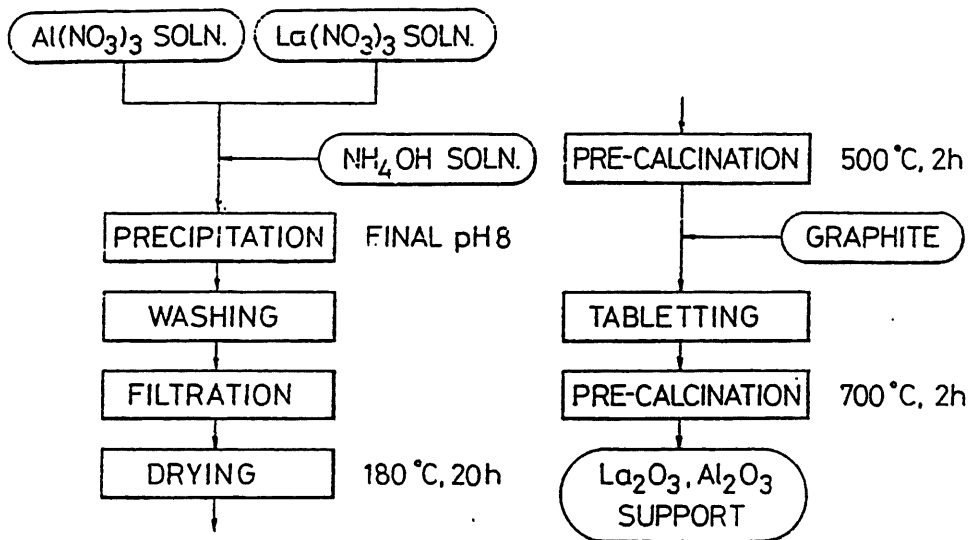


Fig.2.17 Méthode de coprécipitation

2.4.3 Les zéolites

2.4.3.1 Nature et structure

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins qui existent à l'état naturel ou peuvent être synthétisés en laboratoire. Leur structure (fig.2.18) est constituée par des enchaînements tridimensionnels des tétraèdres de silice et d'alumine, ce réseau cristallin possède des pores de géométrie différente et d'un diamètre allant de trois à dix angströms. cette étroitesse des pores est l'origine de l'effet de tamisage des molécules qui peuvent entrer ou sortir du réseau zéolitique (d'où leur nom de tamis moléculaires). De plus, les diverses géométries de ces pores permettent d'influencer la formation des intermédiaires et des produits finaux lors d'une réaction.

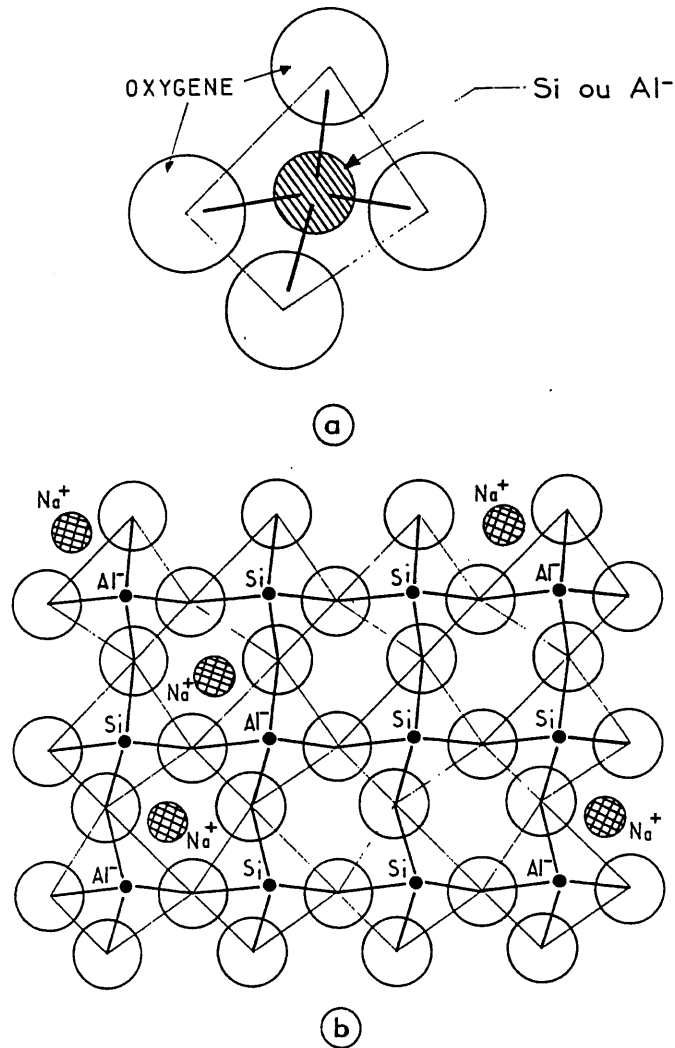


Figure 2.18 Structure chimique des aluminosilicates

Pour neutraliser la charge négative sur l'alumine tétraédrique, un cation ou un proton se trouve à la surface de la zéolite. Ces cations ou protons influencent la structure et l'activité catalytique des zéolites. Les zéolites possèdent différentes caractéristiques qui permettent de les identifier et de les classer (tableau 2.5):

Tableau 2.5 Classification de zéolites

Nature	Composition chimique	Nb. de mol.H ₂ O	Densité (g/cm ³)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores (Å)
Zéolite A	Na ₁₂ (AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂	27	1.33	0.2	4.2
Faujasite	(Na ₂ K ₂ Ca) ₂₉ (AlO ₂) ₅₉ (SiO ₂) ₁₃₃	235	1.31	0.35	8-10
Zéolite X	Na ₈₆ (AlO ₂) ₈₆ (SiO ₂) ₁₀₆	264	1.31	0.36	8-10
Zéolite Y	Na(AlO ₂) ₅₆ (SiO ₂) ₁₃₆	264	1.3	0.35	8-10
Modernite	Na ₈ (AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₄₀	24	1.72	0.14	5-7

Plus le rapport Si/Al est bas, plus la densité des sites cationiques ou acides est élevée. Une zéolite présentant un rapport Si/Al bas (environ 1) a un caractère hydrophile dû à l'abondance d'aluminium. Une zéolite présentant un rapport Si/Al élevé (de 30 à l'infini) est plus hydrophobe et plus résistante à l'action des acides et des hautes températures.

Les zéolites se regroupent en trois catégories:

- les zéolites à pores étroits, représentées par le type A, dont le diamètre peut varier de 3 à 5 angströms selon la nature du cation présent dans la zéolite.
- les zéolites à pores intermédiaires, comme la zéolite ZSM-5 qui, avec son homologue ZSM-11, forment la famille des zéolites pentasiles. Le diamètre approximatif des ouvertures des pores est de 6 angströms;
- les zéolites à pores larges, comme les zéolites X ou Y (zéolites synthétiques du type fauvasite), dont le diamètre dépasse 7 angströms.

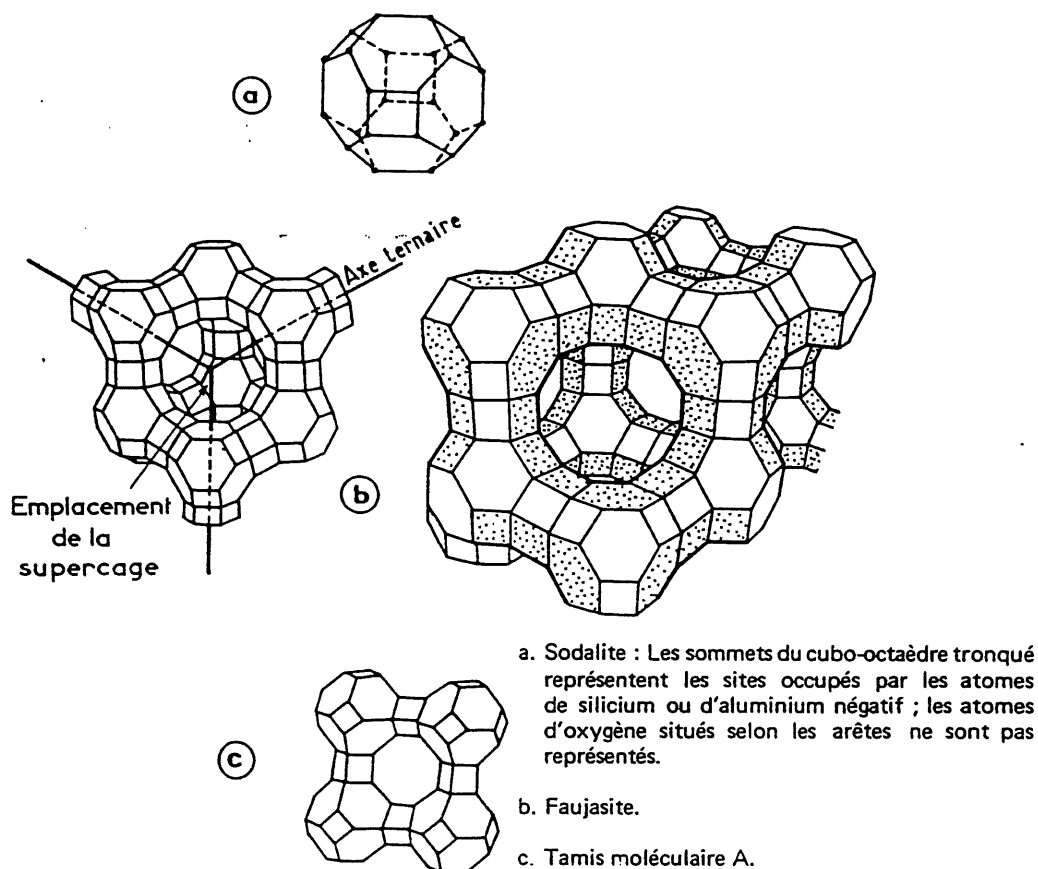


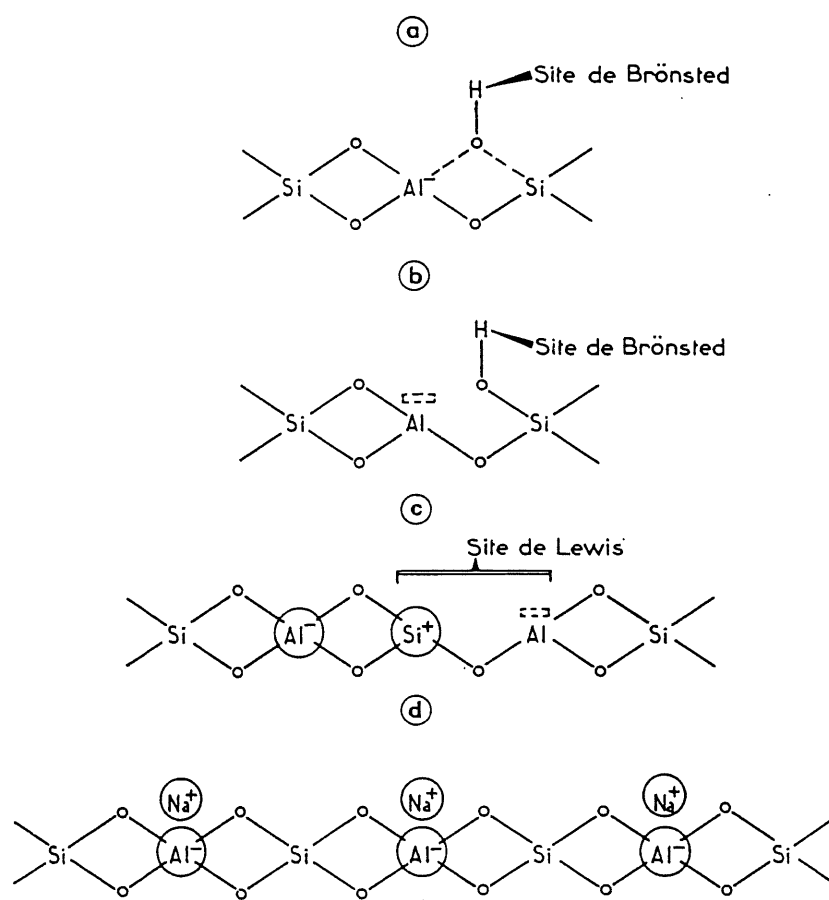
Figure 2.19 Structure chimique des zéolites

2.4.3.2 Influence des cations sur la structure et l'activité

L'inclusion des cations sur la structure de la zéolite peut modifier les propriétés chimiques de la surface et les dimensions des pores, de cela découle le changement de l'activité et de la sélectivité du catalyseur. Par ailleurs la stabilité thermique de la zéolite peut aussi subir de changement suite à la modification de la cristallinité due à l'inclusion des cations.

Il apparaît que l'inclusion de l'antimoine dans la structure de HZSM-5, réduit le diamètre des pores du catalyseur [Chen, 1978]; par contre les études sur la cristallinité du catalyseur Sb-HZSM-5 par microscopie électronique à balayage [Keady, 1979], ont montré qu'après modification, la structure du catalyseur n'a pas subi un grand changement; toute cause probable au changement de l'activité du catalyseur serait l'interaction entre l'oxyde d'antimoine et les sites acides de la surface catalytique.

La modification de la structure de la zéolite par P, B, Mg, Zn, Cu a fait objet des plusieurs études [Wu Zi Nan, 1983; Kaliaguine, 1988; Yang Wei, 1988]. Ils ont observé une réduction de diamètre de pores due à la formation de l'oxyde de magnésium ou de bore. Le zinc augmente le pouvoir déshydrogénatif du catalyseur, cependant le catalyseur modifié par le zinc est caractérisé par une désactivation rapide due au dépôt du coke. Par ailleurs, Kaliaguine a observé que le phosphore constitue un poison pour les sites acides forts; Yang Wei a trouvé que les produits de craquage (C_1 - C_3) augmentaient quand le catalyseur était modifié par Mg, P, B.



51

2.4.3.3 Influence du ratio Si/Al sur l'activité de la zéolite

L'activité et l'acidité de la zéolite diminue avec l'augmentation du ratio Si/Al. L'étude par thermogravimétrie DTG a montré que les sites acides B et L de la zéolite diminuent avec l'augmentation du ratio Si/Al [Qin ying Shi, 1988].

Le ratio Si/Al a aussi un effet sur le dépôt du coke [Liu Qin Xiang, 1988]. Pour la zéolite ayant un ratio variant entre 30 à 80, le dépôt est insignifiant à des températures relativement faibles (300-600°C); à une température supérieure ou égale à 600°C, le dépôt augmente considérablement. Pour la zéolite de ratio Si/Al variant entre 140-200, le dépôt de coke est important entre 300 et 600°C, et plus insignifiant à une température supérieure à 600°C. Quand le ratio augmente, l'acidité diminue par conséquent les sites acides responsables du craquage diminuent, d'où une diminution considérable du dépôt de coke.

2.4.3.4 Influence du traitement de la zéolite par la vapeur d'eau

Le traitement de la zéolite par la vapeur d'eau influence souvent l'acidité de la surface et la structure des pores. Le changement de la structure et de l'acidité de la zéolite dépendent des conditions du traitement [Song Dan, 1985]. Quand la température de la vapeur est inférieure à 300°C, les sites acides ne subissent pas un grand changement; à partir de 600°C, les sites acides diminuent considérablement. L'étude par diffraction des rayons X, infrarouge et TPD ont montré le changement de la structure cristalline de HZSM-5 soumis à un traitement à la vapeur d'eau à une température de 750°C. La précipitation de l'aluminium sous forme d'hydroxyde d'aluminium est la cause du changement de la structure.

L'analyse du catalyseur Mg-ZSM-5 soumis à un traitement à la vapeur chauffée entre 450 et 900°C a été rapportée [Yan, 1988]. Les méthodes de caractérisation utilisées sont le TPD, IR, ESCA, XRD. Le résultat montre que la destruction de la structure cristalline commence à partir de 700°C; à 900°C la destruction est complète.

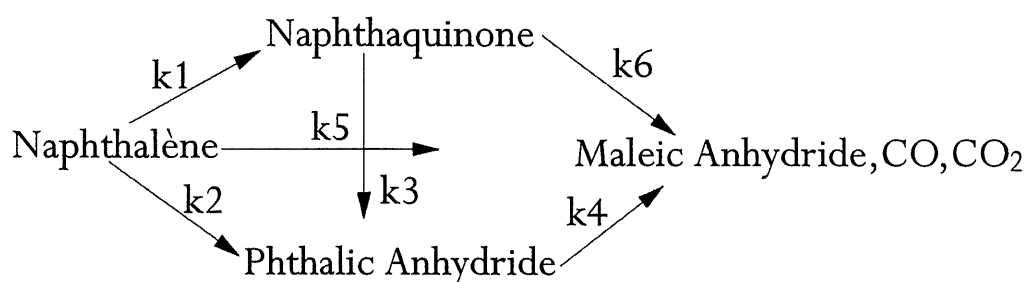
La nature de groupes hydroxyles présents sur la surface de la zéolite a été déterminée par une analyse infrarouge (IR). Ils existent deux types de groupes hydroxyles: le groupe dont l'intensité du pic est situé à 3740 cm^{-1} correspond au groupe silanol (SiOH); l'intensité du pic situé à 3610 cm^{-1} correspond au groupe Si-OH-Al, ce dernier est responsable de l'acidité du catalyseur [Derouane, 1988].

2.5 Cinétique de reformage des hydrocarbures

Dans cette partie nous allons aborder l'étude bibliographique sur la cinétique de décomposition des aromatiques polycycliques et polychlorés et d'autre part les hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques (méthane, éthylène) qui sont des produits intermédiaires issus de la décomposition du noyau aromatique.

Dans le cas des aromatiques, la cinétique de décomposition des aromatiques en présence d'hydrogène et d'oxygène a fait l'objet de plusieurs études [Shelstad et coll., 1960; Ting Chia Huang, 1995]; cependant les données sur la cinétique de reformage à la vapeur sont inexistantes. Il faut noter que l'importance de l'étude cinétique en présence d'hydrogène et d'oxygène, réside sur le fait qu'ils sont présents dans le gaz issu du gazogène. Leur présence peut influencer la vitesse globale de réaction et la nature des produits finaux.

L'oxydation du naphthalène, en présence du catalyseur V_2O_5 , a été effectuée dans une gamme de température de 375°C à 400°C [De Maria et coll., 1960]. Les résultats montrent que la réaction suit une cinétique de premier ordre par rapport au naphthalène et à l'oxygène. Un modèle cinétique suivant a été proposé:



Les équations cinétiques qui représentent ce schéma sont les suivantes :

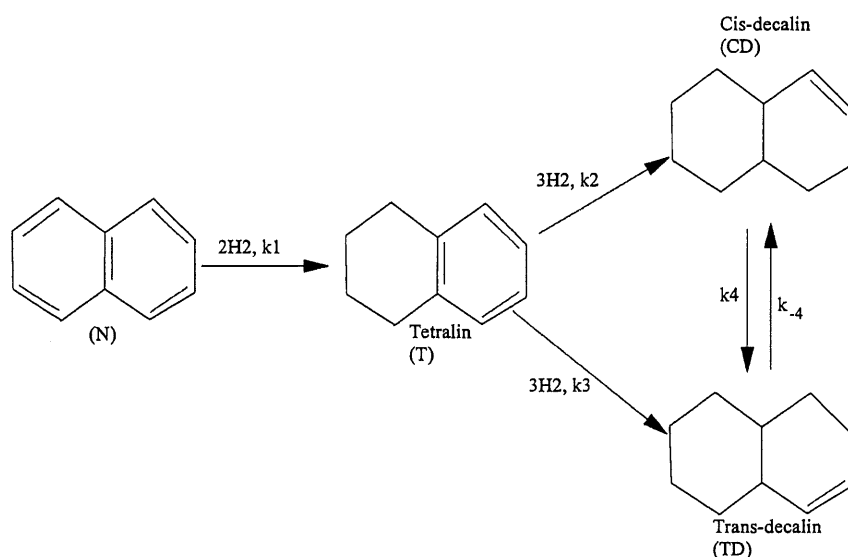
$$-\frac{d}{dt}(\rho C_N) = (k_1 + k_2)\rho^2 C_N C_{O_2} \quad [2-3]$$

$$-\frac{d}{dt}(\rho C_Q) = -k_1 \rho^2 C_N C_{O_2} + k_3 \rho^2 C_Q C_{O_2} \quad [2-4]$$

$$-\frac{d}{dt}(\rho C_P) = -k_2 \rho^2 C_N C_{O_2} - k_3 \rho^2 C_Q C_{O_2} + k_4 \rho^2 C_P C_{O_2} \quad [2-5]$$

Selon cette étude, il apparaît que le produit principal de l'oxydation du naphthalène est l'anhydride maléique (85%) et que l'oxydation vers le CO et le CO₂ correspond à 15%. Le fait que k_5 et k_6 n'apparaissent pas dans les équations cinétiques, indique que k_5 et k_6 tendent vers 0.

La cinétique d'hydrogénation du naphthalène en présence du catalyseur Pt/Al₂O₃ a été étudiée dans une gamme de température variant de 473 à 533 °C [Ting-Chia, 1995]. Le modèle cinétique proposé correspond au schéma suivant:



Les équations cinétiques représentant ce modèle sont les suivantes:

$$-\frac{dX_N}{dt} = k_1 X_N \quad [2-6]$$

$$-\frac{dX_T}{dt} = k_2 X_T + k_3 X_T - k_1 X_N \quad [2-7]$$

$$-\frac{dX_{CD}}{dt} = k_2 X_T + k_{-4} X_{TD} - k_4 X_{CD} \quad [2-8]$$

$$-\frac{dX_{TD}}{dt} = k_3 X_T + k_4 X_{CD} - k_{-4} X_{TD} \quad [2-9]$$

Selon ce modèle la réaction suit une cinétique de premier ordre par rapport au naphthalène et à l'hydrogène. Par ailleurs l'hydrogénation augmente avec l'élévation de la température et de la pression partielle de l'hydrogène.

Le reformage à la vapeur de l'éthane, en présence du catalyseur à base du nickel, a été rapportée [Rostrup-Nielsen, 1973]. Les conditions dans lesquelles l'étude a été effectuée, sont les suivantes: température de réaction allant dans une gamme de 650 à 850°C; le ratio molaire $H_2O/éthane=8$; le temps de résidence variant entre 0.21 à 1.4s; et sous pression atmosphérique. La réaction globale consiste à une scission des hydrocarbures



suivie d'un établissement d'équilibre selon les équations suivantes:



En considérant S1 et S2 étant respectivement les sites vacants sur la surface de nickel et sur le support, ils ont proposé le mécanisme suivant:



Le taux global de réaction correspond à l'expression suivante:

$$r = k_n P_{C_2H_6}^{1-2m} \cdot P_{H_2O}^{2(n-m)} \cdot P_{H_2}^{2(m-n)} \quad [2-18]$$

Dans cette expression : $0 \leq m \leq 1$, et $0 \leq n \leq 1$.

Selon cette étude, la cinétique est influencée par la composition du catalyseur. L'activité spécifique est très basse quand les alcalins sont présents; à titre d'exemple l'addition du potassium fait décroître l'ordre de réaction par rapport à la vapeur. Par ailleurs la nature du support joue aussi un rôle majeur dans la cinétique. Lorsque l'oxyde de magnésium est utilisé comme support l'ordre de réaction est négatif(-0.5) et dans le cas de l'oxyde d'aluminium, l'ordre de réaction varie de 0 à 1. Les auteurs ont attribué cette différence à la capacité du support d'activer la vapeur d'eau.

La cinétique du reformage du méthane par la vapeur, en présence du nickel, a été rapportée [Steel et coll., 1973]. La gamme de température de réaction varie de 773 à 953K; le ratio molaire $H_2O/CH_4 = 3.5$ et le temps de résidence varie de 0.5 à 1 sec.

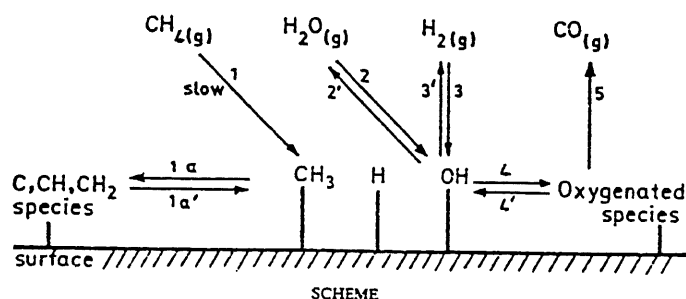
La réaction de reformage est représentée par l'équation suivante:



Par la réaction du transfert du gaz à l'eau, le CO peut réagir avec l'eau pour former le CO_2 .



La cinétique de réaction implique l'adsorption du méthane qui constitue l'étape limitante de la réaction. Un mécanisme, représenté sur le schéma suivant, a été proposé :



L'expression du taux global du reformage du méthane correspond à l'équation ci-dessous:

$$r = \frac{-dP_{CH_4}}{dt} = kP_{CH_4}^n P_{H_2O}^m \quad [2-21]$$

Selon cette étude, la réaction suit une cinétique de premier ordre par rapport au méthane et à la vapeur d'eau.

CHAPITRE 3 REFORMAGE À LA VAPEUR DU NAPHTALÈNE

" Il n'y a pas de route royale pour la science , seuls ceux qui gravissent le long du chemin de montagne peuvent espérer atteindre le sommet".

Karl Marx(1819-1883)

3.1 Introduction

L'étude fondamentale du reformage à la vapeur du naphthalène peut avoir diverses applications dans la valorisation des fractions des aromatiques lourdes issus du craquage catalytique, aussi bien que dans la destruction des HAPs présents dans le gaz issu de traitement thermique de la biomasse.

Parmi les composés aromatiques contenus dans les procédés cités ci-haut, le composé du type naphthalène est le plus réfractaire; ceci explique le choix du naphthalène comme modèle représentatif des composés aromatiques polycycliques.

La valorisation des fractions lourdes des aromatiques, telles que les huiles issues du craquage catalytique, est un problème important en raffinage de pétrole. Ces fractions donnent un gaz pauvre dû à une teneur élevée en hydrocarbures aromatiques. Les méthodes utilisées pour leur valorisation sont l'hydrogénation et l'hydrocraquage; cependant ces traitements sont caractérisés par une forte consommation d'hydrogène, d'où l'importance d'étudier le reformage du naphthalène à la vapeur afin d'utiliser l'eau en remplacement de l'hydrogène dans le procédé de valorisation des huiles du craquage catalytique.

Lors du traitement de gaz issu de la gazéification de la biomasse, l'étude sur le reformage à la vapeur du naphthalène nous permettra :

- de déterminer les conditions optimales d'opérations pour la destruction et la conversion des goudrons en monoxyde de carbone et hydrogène ;
- de trouver la corrélation entre les paramètres choisis et l'activité catalytique ;
- de sélectionner le catalyseur le plus actif pour la conversion sélective de ces composés.

3.2 Analyse thermodynamique de la conversion

Le reformage à vapeur du naphthalène est une réaction endothermique qui se produit avec augmentation du nombre de molécules ; elle est donc thermodynamiquement favorisée par une élévation de la température et un abaissement de la pression. Cette analyse ne repose pas sur un calcul thermodynamique en vue d'expliquer les réactions du reformage. Nous avons seulement tenu compte des caractéristiques du catalyseur et des conditions d'opération mentionnées dans la littérature [Steel et al., 1973] pour identifier les réactions secondaires qui peuvent influencer le rendement du gaz.

Les diverses réactions auxquelles peuvent donner lieu le reformage à la vapeur du naphthalène sont les suivantes :



Les réactions [3-1], [3-2], [3-3] sont peu importantes à basse température ; elles peuvent se produire en présence des catalyseurs bifonctionnels constitués par un métal hydrogénant déposé sur un support acide(alumine ou silice-alumine). Les réactions [3-4], [3-8], [3-11] sont favorisées par une élévation de température ; elles sont catalysées par l'acidité du catalyseur ou du support. Ces réactions pourront être évitées en utilisant un excès d'eau et en choisissant de support moins acide. La réaction [3-5] se produit surtout en phase vapeur ; elle est favorisée par une élévation de température et catalysée par les métaux du groupe VIII. Quant à la réaction [3-6] ; elle est aussi favorisée par une élévation de température et la présence des alcalins.

3.3 Montage et procédure expérimentale

Le montage utilisé pour l'étude du reformage à vapeur du naphthalène est illustré à la figure 3.1.

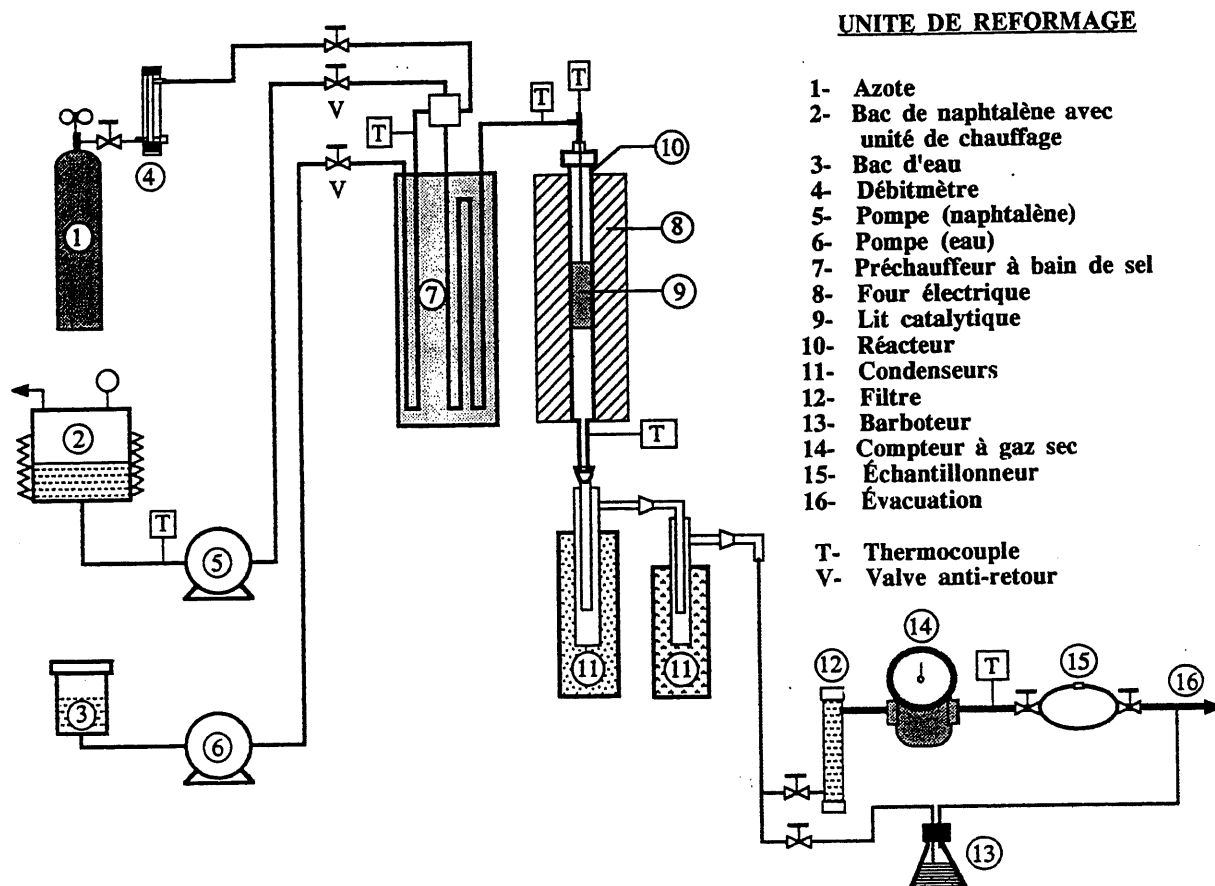


Figure 3.1 Unité de reformage

Le naphthalène est tout d'abord chauffé à 120°C avant d'être, selon un débit déterminé, pompé jusqu'au mélangeur. L'eau, selon un débit déterminé, passe d'abord à travers une boucle plongée dans le bain de sel chaud avant de rencontrer le naphthalène au mélangeur. Le mélange passe ensuite à travers deux autres boucles du bain de sel qui constituent le préchauffeur d'où le mélange sortira chauffé à approximativement 450°C. Puis le mélange préchauffé entre dans le réacteur.

Le réacteur est un tube d'acier inoxydable de 55 cm de long et 2.54 cm de diamètre intérieur. Il est chauffé par un four électrique connecté à un contrôleur de température. La température du lit catalytique est mesurée par le thermocouple T_4 . Les produits sortant du réacteur sont refroidis dans deux condenseurs placés en série où sont récupérés le naphthalène non-transformé, les produits liquides et l'eau.

Les produits gazeux non-condensables qui sont constitués des hydrocarbures C_1-C_3 , du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène passent à travers un filtre avant de passer par un compteur à gaz sec où le volume du gaz produit est enregistré ; le gaz passera ensuite dans un échantillonneur pour être ensuite rejeté dans l'atmosphère.

La chromatographie en phase gazeuse est utilisée pour analyser les produits gazeux. L'hydrogène est analysé dans la colonne contenant du tamis moléculaire. Les hydrocarbures C_1-C_3 , le CO et le CO_2 sont analysés dans la colonne contenant du Porapak-Q. Les détails sur l'analyse de gaz par chromatographie en phase gazeuse seront présentés au chapitre 6.

Il est à noter que l'azote est utilisé pendant le conditionnement du catalyseur. Son utilisation permet aussi de purger le montage de l'oxygène. La durée de réaction pour chaque test est de 2 heures et un bilan moyen de matière est établi. Pour évaluer la performance du catalyseur durant chaque test réalisé, nous avons retenu quelques critères, notamment, la conversion du naphthalène, le rendement total du gaz, le dépôt de coke par heure, la perte de poids du catalyseur après réaction, et la distribution de produits gazeux.

La conversion est définie comme la fraction X de naphthalène transformée

$$X(\%) = \frac{M_r^o - M_r^f}{M_r^o} \times 100 \quad [3-12]$$

expression dans laquelle, M_r^o , M_r^f , sont les masses du naphthalène à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Le rendement total en gaz est défini comme la fraction $Y_{(gaz)}$ du naphthalène gazéifié,

$$Y_{gaz}(\%) = \frac{M_r^o - M_r^f - M_{coke}}{M_r^o} \times 100 \quad [3-13]$$

Le dépôt de coke est obtenu par la différence de masses entre le catalyseur après réaction et le catalyseur frais. Après chaque test, un bilan de matière (annexe 2) est établi pour nous assurer de l'étanchéité du système et d'autre part pour prouver que les résultats obtenus sont significatifs.

3.4 Reformage sur le catalyseur commercial UCI(GB-98)

3.4.1 Effet du ratio molaire $H_2O/C_{10}H_8$

La série de tests sur l'effet du ratio molaire a été réalisée dans les conditions suivantes : température de réaction, 750°C ; temps de résidence, 0.8s ; durée de réaction, 2 heures et sous pression atmosphérique. Ces conditions correspondent à celles rapportées dans la bibliographie [Rostrup et coll., 1973; Steel et coll., 1973].

Les figures 3.2, 3.3, 3.4 donnent la distribution de produits gazeux, la conversion du naphtalène, le rendement du gaz, la perte de poids du catalyseur et la cokéfaction en fonction du ratio molaire $H_2O/C_{10}H_8$. On observe sur la figure 3.2 que la sélectivité en monoxyde de carbone passe de 20% à 10% lorsqu'on fait varier le ratio $H_2O/C_{10}H_8$ de 10 à 20 ; par contre la sélectivité du dioxyde passe de 13% à 19% ; la sélectivité en hydrogène croît légèrement tandis que le méthane atteint 5% quand le ratio est de 10 ; pour le ratio supérieur à 10, la sélectivité en méthane est inférieure à 2%. La baisse de la sélectivité en CO au profit de celle en CO_2 est liée à l'excès d'eau qui réagit avec le CO selon la réaction ;



La figure 3.3 indique un point maximal de la conversion et du rendement pour un ratio de 16 ; lorsqu'on continue d'augmenter le ratio, la conversion décroît légèrement. Une observation similaire a été rapportée dans l'étude effectuée par Bakhshi [1984]. Il a observé une diminution de la conversion des goudrons avec l'augmentation de la vapeur. Il a conclu qu'à haute pression de la vapeur, une fraction des sites actifs du catalyseur est occupée par les molécules d'eau entraînant ainsi la chute de la conversion.

On peut encore observer sur la figure 3.4, une diminution de coke et un accroissement de perte en poids du catalyseur avec l'augmentation de la vapeur. La perte en poids du catalyseur est

due au manque de résistance mécanique et thermique du support de silice dans les conditions d'opération impliquant une haute pression de la vapeur et haute température.

La baisse de la formation du coke est liée à l'excès de l'eau qui contribue à l'élimination partielle de dépôt de coke selon Aznar et coll.[1993] :



Chauvel et coll. [1980] ont mis en évidence le rôle de la vapeur dans le vapocraquage des hydrocarbures. Ils ont observé que la vapeur d'eau diminue la pression partielle des hydrocarbures dans la charge. Cette dilution réduira la vitesse de l'ensemble des réactions mais surtout de celles qui sont les plus sensibles à la concentration, les réactions secondaires de condensation d'aromatiques et de polymérisation des oléfines.

La baisse de dépôt de coke est aussi liée aux réactions suivantes :



Cette observation a été confirmée par Pearce [1981] qui a observé une diminution de coke et une augmentation de durée de vie du catalyseur suite à la vapeur d'eau qui empêche la désactivation par le coke. Le ratio molaire de 16 a été sélectionné pour effectuer l'étude sur l'effet de la température.

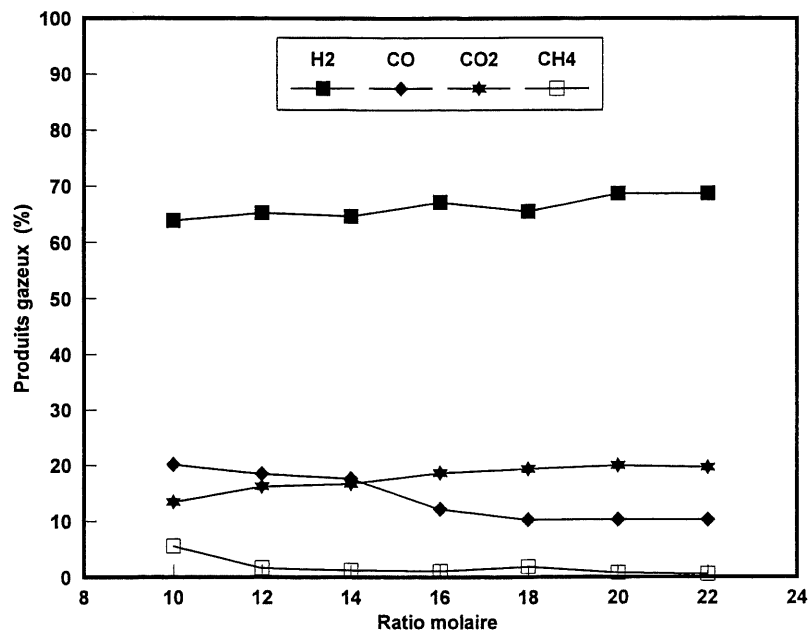


Fig 3.2 Distribution des produits gazeux en fonction du ratio molaire

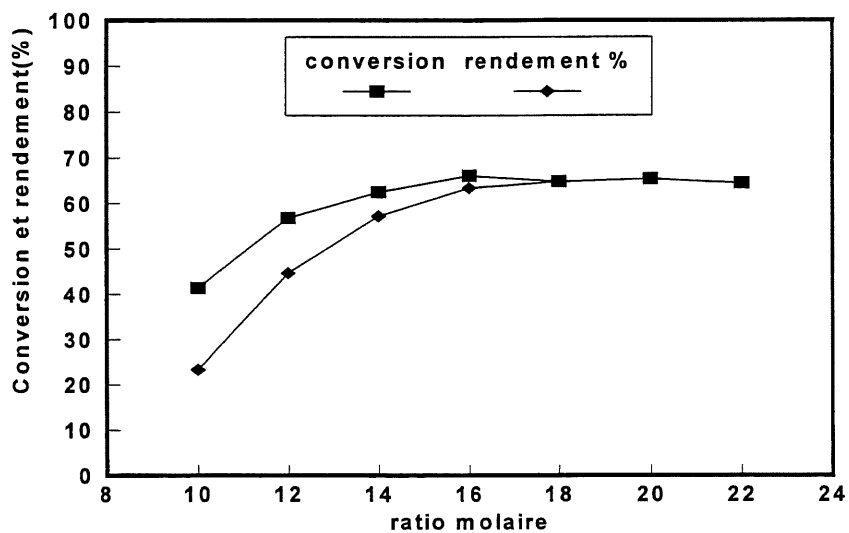


Fig 3.3 Effet du ratio molaire sur la conversion et le rendement

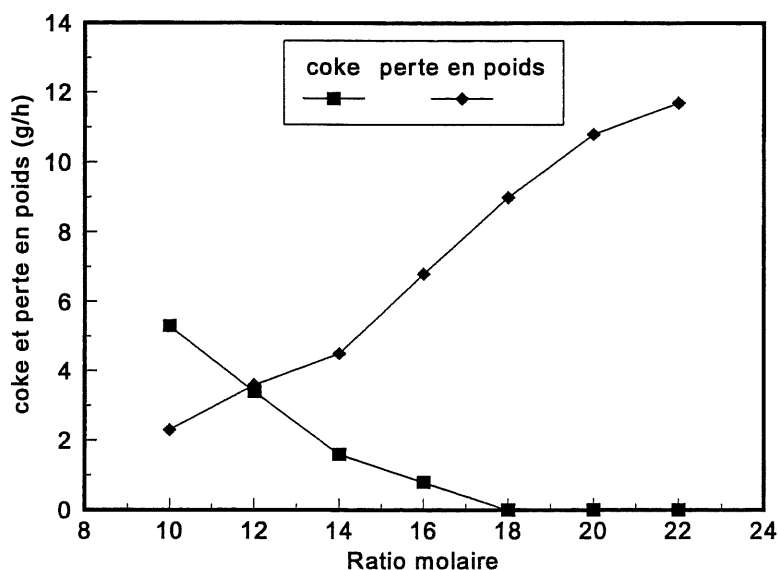


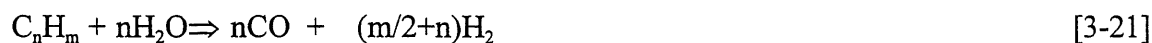
Fig 3.4 Coke et perte de poids en fonction du ratio molaire

3.4.2 Effet de la température de réaction

La série de tests sur l'effet de la température de réaction a été réalisée dans les conditions suivantes : pression atmosphérique, ratio molaire=16, durée de réaction 2 heures et un temps de résidence = 0.8 sec. Les résultats obtenus sont indiqués dans les figures 3.5 et 3.6.

Quand on fait varier la température de 600 à 850°C, la conversion du naphthalène passe de 38% à 98% (fig 3.5) ; le reformage à vapeur étant globalement endothermique, il est favorisé par l'élévation de la température.

On observe sur la figure 3.6 qu'en augmentant la température, la sélectivité en monoxyde de carbone croît tandis que celle en CO₂ décroît. L'augmentation du CO est liée au reformage des hydrocarbures, issus de la décomposition du naphthalène, selon les réactions :



La baisse de CO_2 peut être liée au reformage du méthane par le dioxyde de carbone suivant la réaction:



Cette réaction est thermodynamiquement favorisée à partir de 913K [Gadalla et coll., 1989]. Cette observation peut être confirmée par la sélectivité en méthane qui décroît avec l'augmentation de la température (fig 3.6).

L'augmentation du dépôt de coke observé sur la figure 3.7 peut être due à la condensation en phase gazeuse des aromatiques suivant le schéma de la figure 2.12 ; d'autre part, certaines réactions de formation de coke peuvent avoir lieu sur la surface catalytique, notamment:



Il est cependant important de relever l'équivoque, de baisse de dépôt de coke avec l'élévation de la température de réaction, observé par certains auteurs [Rostrup et coll., 1989; Bernado et coll., 1984]. Rostrup et Nielsen ont trouvé que la formation du coke diminue avec l'élévation de la température. Cette diminution est due à la gazéification du coke par la vapeur. Ils ont conclu qu'à haute température le taux de gazéification du coke est supérieur à son taux de formation.

Cette observation contradictoire à nos résultats, nous l'attribuons aux conditions d'opération et la structure moléculaire des hydrocarbures à reformer. Quand il s'agit des hydrocarbures paraffiniques, à titre d'exemple le reformage du méthane dont il est question dans la littérature mentionnée ci-haut, le coke formé ($\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$) peut être facilement gazéifié ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$). Quand il s'agit des aromatiques polycycliques, le coke formé est constitué à 80% des macromolécules condensées de haut poids moléculaire [Wang Ren et coll., 1987]. Ce coke est plus lourd et difficile à gazéifier ; ceci nous amène à conclure qu'à haute température, le taux de gazéification du coke, issu des hydrocarbures aromatiques, est inférieur à son taux de

formation. Ceci pourquoi le coke augmente avec l'élévation de la température. Une observation similaire a été rapportée dans une étude sur le reformage de goudrons issu de la gazéification des résidus lignocellulosiques[Corella et coll., 1990].

La perte de poids observée sur la figure 3.7 serait attribuée à la faible résistance mécanique de silice en présence de la vapeur chauffée à haute température(>600°C).

Sur base de conversion et de dépôt de coke, nous avons sélectionné la température de 750°C pour étudier l'activité catalytique en fonction du temps de résidence.

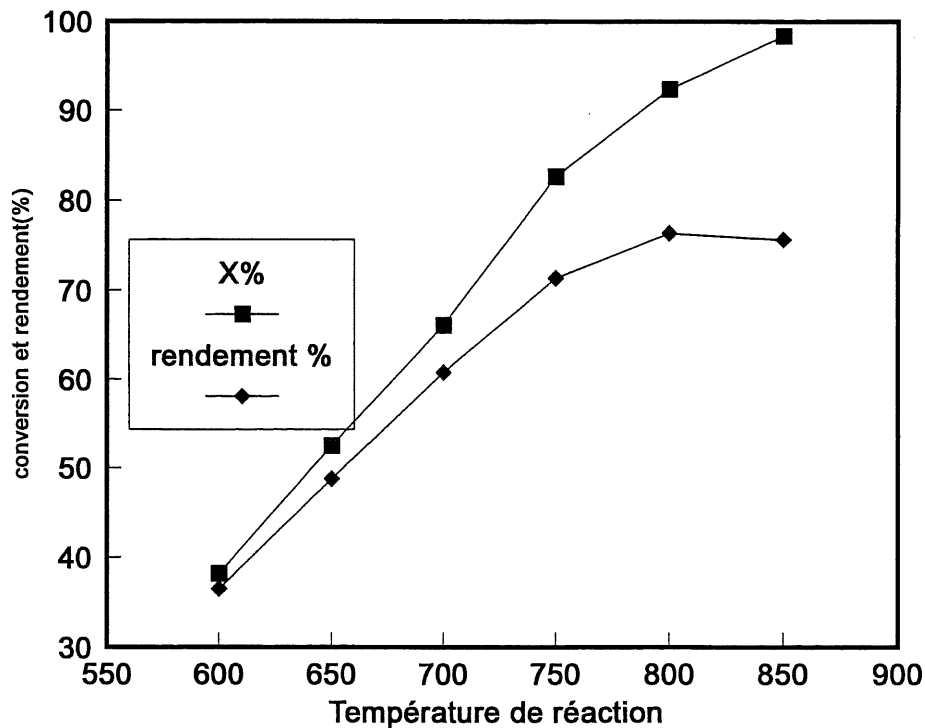


Fig 3.5 Conversion et rendement en fonction de la température de réaction

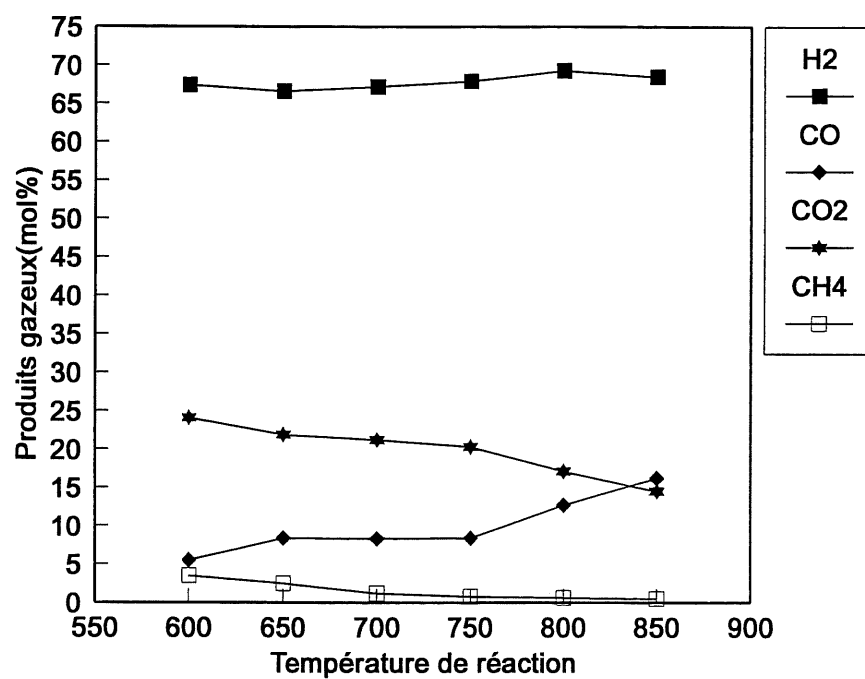


Fig 3.6 Produits gazeux en fonction de la température de réaction

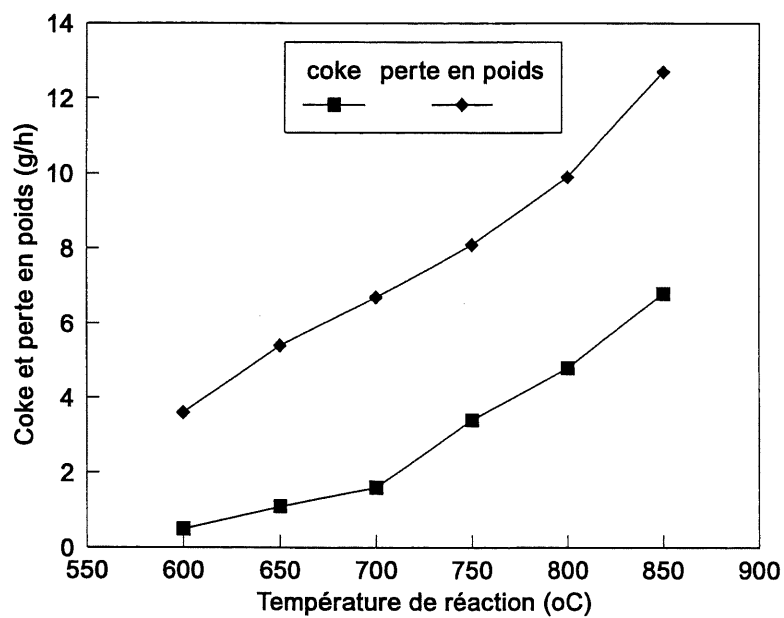


Fig 3.7 Coke et perte de poids en fonction de la température de réaction

3.4.3 Activité catalytique en fonction du temps de résidence

Le tableau 3.1 et les figures 3.8 et 3.9 donnent les résultats de l'activité catalytique en fonction du temps de résidence. Les tests ont été réalisés à 750°C, avec un ratio molaire de 16 ; la durée de réaction est de 2 heures. La vitesse massique du naphtalène par heure (MHSV), la vitesse spatiale du gaz par heure (GHSV) et le temps de résidence apparent en supposant que tout le lit est disponible à l'écoulement (θ) sont définis comme suit:

$$MHSV = \frac{g_{\text{naphtalène}}}{h} \times \frac{1}{g_{\text{catalyseur}}} \quad [3-25]$$

$$GHSV = \frac{\text{Vol. gaz}(T, P)}{h} \times \frac{1}{\text{Vol. catalyseur}} \quad [3-26]$$

$$\theta = \frac{1}{GHSV} \quad [3-27]$$

Le temps de résidence réel peut être calculé en trouvant le volume réel du lit selon sa porosité.

$$\text{Vol. réel} = \text{Vol. app} \times \varepsilon \text{ (porosité)} \quad [3-28]$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{lit}}}{\rho_p} \quad [3-29]$$

$$\text{La densité du lit } (\rho_{\text{lit}}) = \frac{M_{\text{lit}}}{V_{\text{lit}}} \quad [3-30]$$

$$\text{La densité de particule } (\rho_p) = \frac{M_p}{V_p} \quad [3-31]$$

M_p et V_p correspondent à la masse moyenne et au volume moyen des pastilles utilisées. Pour 5 pastilles choisies, $M_p = 0.027\text{g}$ et $V_p = 16.3 \text{ mm}^3$ (diamètre ; 2mm et longueur moyenne: 5.2 cm). La densité de pastille équivaut à $0.027\text{g}/16.3 \text{ mm}^3$. Lorsque les débits du naphtalène et de l'eau sont respectivement de 0.5 g/min et 1.13 g/min; à 750°C, le débit du gaz correspond:

$$\text{Débit du gaz (à T,P)} = \frac{\text{Vol.}_{\text{gaz(T,P)}}}{h} = \left[\frac{30}{128} + \frac{67.8}{18} \right] \times 0.082 \times \frac{1023}{h} = 335 \frac{\text{L}}{h}$$

Le temps de résidence réel est défini par l'expression suivante:

$$\text{Temps de résidence réel} = \frac{\text{Vol.}_{\text{lit}} \times \text{porosité}}{\text{Débit}_{\text{gaz(T,P)}}} \quad [3-32]$$

L'activité catalytique en fonction de temps de résidence et les résultats de différents calculs sur la porosité du lit sont présentés sur le tableau 3.1.

Tableau 3-1 Activité catalytique en fonction de temps de résidence

Test N°	57	56	58	67	68
T°C	750	750	750	750	750
M.cat(g)	60	45	40	30	25
Hauteur du lit(cm)	15	12	10	7.5	5.65
Diamètre du réacteur(cm)	2.54	2.54	2.54	2.54	2.54
Volume apparent(cm ³)	75.9	60.8	50.6	37.9	28.6
Densité du lit (g/cm ³)	0.79	0.74	0.79	0.79	0.87
Porosité du lit	0.52	0.55	0.52	0.52	0.47
Volume réel	39.5	33.4	26.3	19.7	13.4
MHSV(g _{naph} ./h.g _{cat})	0.2	0.67	0.75	1	1.2
GHSV(s ⁻¹) apparent	1.22	1.53	1.83	2.44	3.25
GHSV(s ⁻¹) réel	2.36	2.79	3.54	4.72	6.94
Temps de résidence(sec) ap.	0.82	0.65	0.55	0.41	0.31
Temps de résidence(sec) réel	0.42	0.35	0.28	0.21	0.1
H ₂ (mol%)	65.4	67.5	67.4	68	67.9
CO(mol%)	12.9	13.4	14.6	9.2	8.7
CO ₂ (mol%)	18.5	17.5	16.8	20.2	19.8
CH ₄ (mol%)	0.5	0.8	1.7	2.2	3
C ₂ +C ₃ +C ₄ (mol%)	0.4	0.7	0.9	0.6	0.4
X(%)	100	100	98.2	88.3	83.4
Y _{gaz} (%)	70.6	73	75	71.6	69.4
Coke(g/h)	8.8	8.2	7	5.1	4.2

Quand on varie le temps de résidence entre 0.31 à 0.82s, on observe sur la figure 3.8 que la sélectivité en hydrogène et en CO_2 est relativement constante ; le CO croît légèrement entre 0.31-0.55s, et reste relativement constant entre 0.55-0.85s. Le méthane décroît légèrement de l'ordre de 2%.

Sur la figure 3.9, on observe une augmentation de la conversion avec le temps de résidence ; lorsque le temps de résidence est supérieur ou égal à 0.6s la conversion atteint 100%, par contre le dépôt de coke (fig.3.10) augmente de l'ordre de 4% entre 0.65s -0.82s ; plus on augmente le temps de résidence, plus les réactions consécutives de formation de coke se produisent sur le lit catalytique.

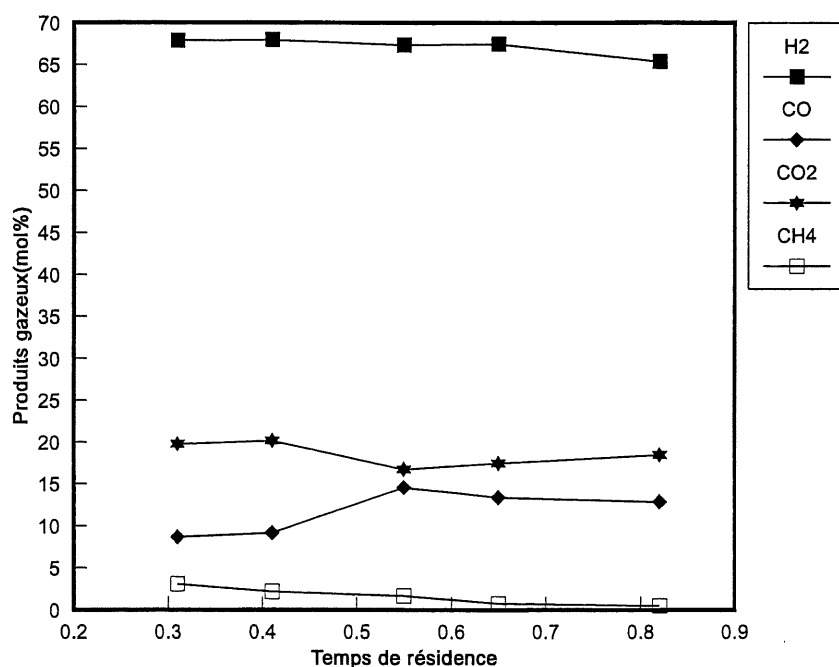


Fig 3.8 Produits gazeux en fonction du temps de résidence

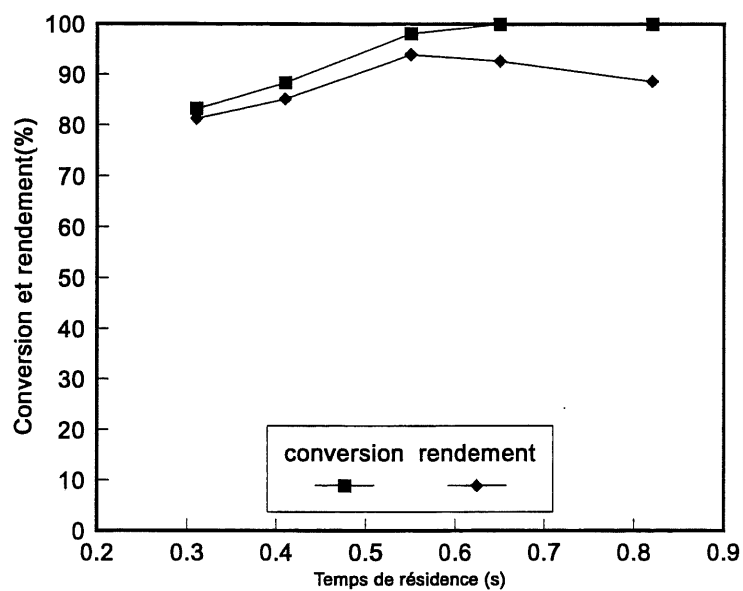


Fig 3.9 Effet du temps de résidence sur la conversion du naphthalène et le dépôt de coke

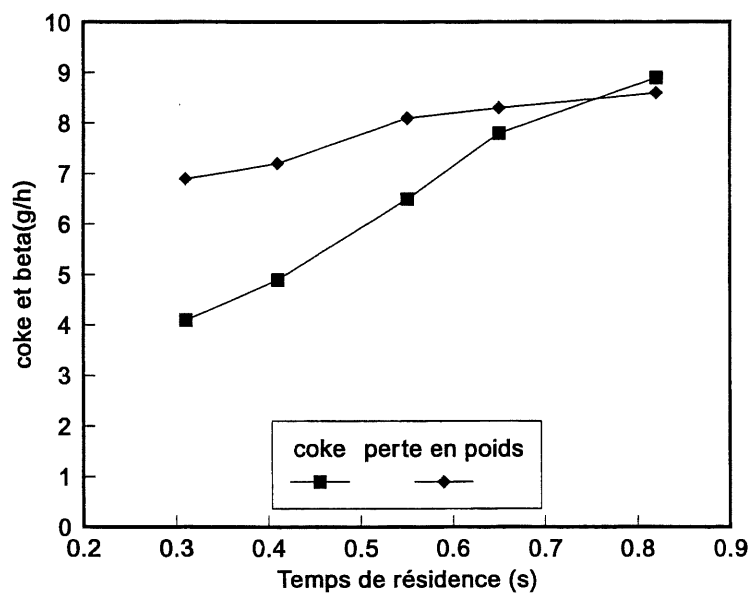


Figure 3.10 Coke et perte en poids en fonction du temps de résidence

3.4.4 Reproductibilité des résultats

Après l'étude sur les effets du ratio molaire, température de réaction, et du temps de résidence, nous avons optimisé les conditions d'opération pour le reformage à vapeur du naphthalène. Avec un ratio molaire de 16, une température de 750°C et un temps de résidence de 0.55sec, la conversion du naphthalène atteint 98.2% et le rendement total du gaz est de 75%.

Pour vérifier la reproductibilité de ces résultats, nous avons repris cette expérience ; la comparaison entre les deux tests est présenté dans le tableau 3.2. On peut observer sur le tableau 3.2 que dans les conditions optimisées, l'activité catalytique globale ne change pas malgré les dates différentes de réalisation de tests.

Tableau 3.2 Reproductibilité des résultats

Date	Produits gazeux(mol%)					X(%)	Y _{gaz} (%)	Coke (g/h)
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ +C ₄			
92.05.22	65.4	12.9	18.5	2.1	0.4	98.3	74.3	7.2
92.06.23	66.6	12.8	18.5	1.5	0.3	98.6	75.2	7

3.4.5 Etude de durée de vie du catalyseur GB-98

L'étude de durée de vie du catalyseur a été réalisée dans les conditions d'opération suivantes: température de réaction:750°C; temps de résidence: 0.55s; ratio molaire H₂O/C₁₀H₈ de 16.

Dans chaque intervalle de 4 heures de réaction, la conversion du naphthalène et le rendement total en gaz ont été calculés ; un bilan de carbone a été établi pour permettre de calculer le rendement du coke qu'on a défini par la fraction Y_{coke}.

$$Y_{\text{coke}}(\%) = \frac{M_r^0 - M_r^f - M_{\text{gaz}}}{M_r^0} \times 100 \quad [3-33]$$

Les figures 3.11 et 3.12 montrent l'activité catalytique en fonction de la durée de réaction. On peut observer sur la figure 3.11 que la sélectivité en hydrogène croît légèrement, de l'ordre de

3%. Cette augmentation est liée à la baisse de la sélectivité en méthane qui se transforme en coke et hydrogène selon la réaction ;



La figure 3.12 montre que la conversion du naphthalène est de 100% durant les 22 heures de tests, cependant on peut noter une diminution du rendement total du gaz et une augmentation de dépôt de coke. On a aussi observé qu'après 22 heures de réaction, le catalyseur a perdu 35% de son poids original.

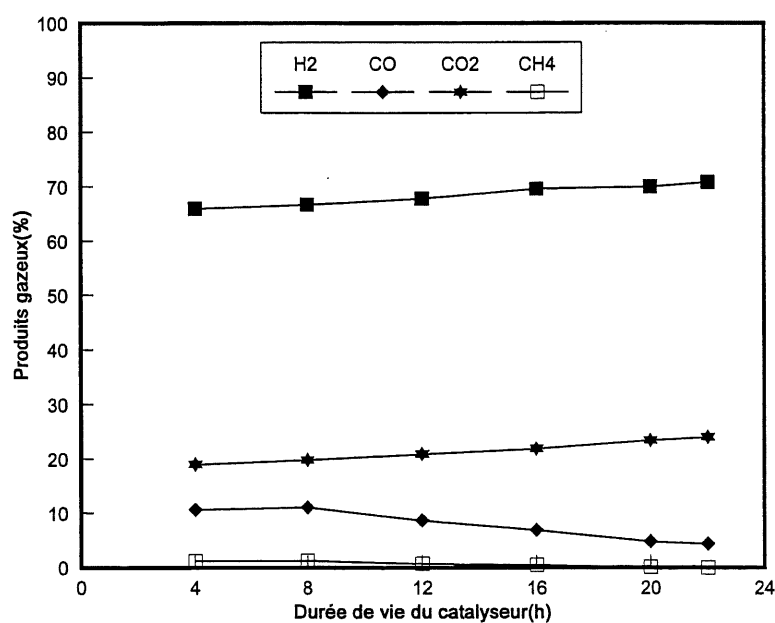


Fig 3.11 Produits gazeux en fonction de durée de vie

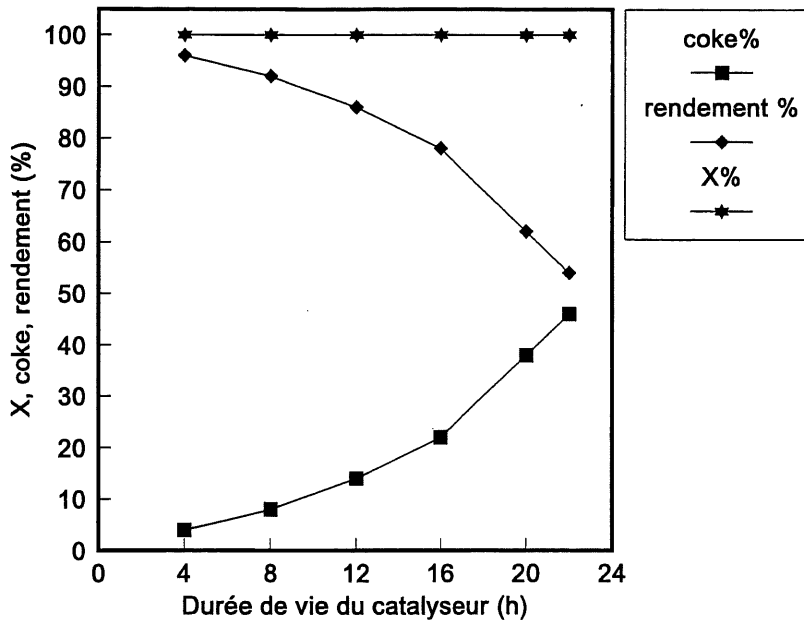


Fig 3.12 conversion , coke et rendement du gaz en fonction de durée de vie

3.4.6 Conclusion

- L'augmentation de la vapeur d'eau empêche la formation de coke. Cependant elle défavorise la sélectivité en monoxyde de carbone.
- L'élévation de la température favorise la conversion du naphthalène et le dépôt de coke.
- L'augmentation du temps de résidence favorise la conversion du naphthalène, cependant le dépôt de coke est considérable quand le temps de résidence dépasse 0.55s. La variation du temps de résidence affecte peu la distribution des produits gazeux.
- Les conditions optimisées durant cette étude sont les suivantes: ratio molaire=16, température de réaction=750°C, temps de résidence 0.55s. Dans ces conditions la conversion du naphthalène est de 98.3% et le rendement du gaz est de 75%.
- Le dépôt de coke sur la surface du catalyseur et la perte en poids du catalyseur constituent les deux principales raisons de la baisse du rendement de gaz durant l'étude de durée de vie. La durée de vie du catalyseur GB-98 est de 22 heures et les résultats de cette étude sont reproductibles.

3.5 Reformage du naphthalène sur les catalyseurs à base d'alumine

Lors de la détermination de l'activité catalytique du catalyseur commercial GB-98, nous avons optimisé trois paramètres d'opération, notamment, la température de réaction, le temps de résidence et le ratio molaire vapeur/naphthalène. Nous avons observé une dégradation totale du naphthalène, cependant le catalyseur GB-98 présente des limites suivantes:

- la durée de vie est courte(pas plus de 22 heures) ;
- le support de silice ne présente pas une bonne stabilité mécanique et thermique.

En considérant les défaillances du catalyseur GB-98 pour cette application précise, nous ne pouvons pas envisager son utilisation à l'échelle pilote ou industrielle, d'où la nécessité:

- d'améliorer la stabilité mécanique et thermique du catalyseur ;
- de diminuer le dépôt de coke ;
- d'augmenter la durée de vie du catalyseur.

Une approche des solutions afin d'atteindre ces objectifs est la mise au point d'un nouveau catalyseur pouvant rendre plus efficace le reformage à vapeur des goudrons présents dans le gaz issu de l'incinération, la gazéification et la pyrolyse de la biomasse.

La méthodologie utilisée lors de cette deuxième partie de notre étude a été axée sur les points suivants:

- l'étude de la teneur en nickel ;
- l'étude de la température de calcination ;
- la stabilisation du support d'alumine ;
- l'étude de la teneur en chrome ;
- l'influence des diamètres des particules ;
- l'étude de la durée de vie du catalyseur ;
- l'étude de la régénération du catalyseur.

Les conditions d'opération, de tests catalytiques réalisés durant cette étude, sont les conditions optimisées dans la première partie, à savoir, la température de réaction 750°C, le ratio molaire de 16 et le temps de résidence=0.55 sec.

3.5.1 Activité catalytique en fonction de la teneur en nickel

Nous avons préparé 4 catalyseurs contenant respectivement 5, 10, 15 et 20% de nickel imprégné sur un support d'alumine. Ces catalyseurs ont été calcinés à 800°C pendant 6 heures et ensuite testés dans les conditions optimales.

Les courbes des figures 3.13 et 3.14 donnent la conversion, le rendement en gaz et la distribution des produits gazeux en fonction de la teneur en nickel.

Sur la figure 3.13, on observe un point optimal de la conversion du naphthalène et du rendement du gaz lorsque le nickel atteint 15%. Quand on continue d'augmenter la teneur, la conversion et le rendement diminuent. Cette chute de conversion peut être liée au faible taux de dispersion de nickel sur la surface catalytique. L'étude de Bartholomew [1976], sur la dispersion de sites en fonction de la teneur en nickel, peut confirmer cette hypothèse.

Tableau 3.3 Dispersion en fonction de teneur en nickel

Ni Wt(%)	Surface area (m ² /g)	Dispersion (%)
9	10	15.9
15	14.6	13.8
27	18.6	10.7
36	17.2	6.8

La sélectivité en hydrogène, en monoxyde et en dioxyde de carbone augmentent avec la teneur en nickel et atteignent aussi un maximum à 15%. Quand la teneur est supérieure à 15%, on observe une baisse de sélectivité de ces composés. Ces résultats confirment que l'activité catalytique du nickel imprégné sur un support dépend d'une teneur optimale de l'agent actif sur la surface catalytique.

Les hydrocarbures C₂-C₄ n'ont pas été détectés parmi les produits gazeux ; on peut déduire que ces hydrocarbures constituent des produits intermédiaires qui sont reformés par la vapeur en CO et CO₂.

Le dépôt de coke augmente avec la teneur de l'agent actif (fig.3.15); plus la teneur augmente, plus le taux de dispersion et la capacité du reformage diminuent. Les hydrocarbures ne

trouvant pas des sites disponibles pour être réformées, traînent sur la surface catalytique et évoluent vers les réactions qui produisent le coke. Cette observation converge avec celle de Bartholomew [1980] qui a conclu que la perte d'activité due au dépôt de coke augmente avec la teneur de nickel.

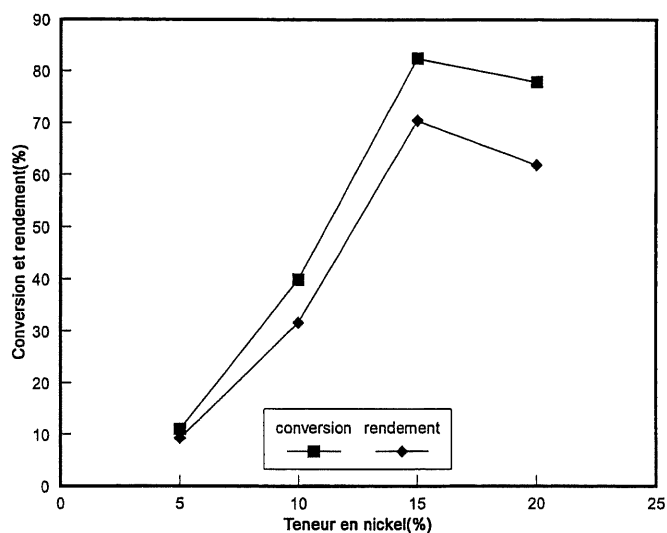


Fig 3.13 Conversion et rendement en fonction de teneur en nickel

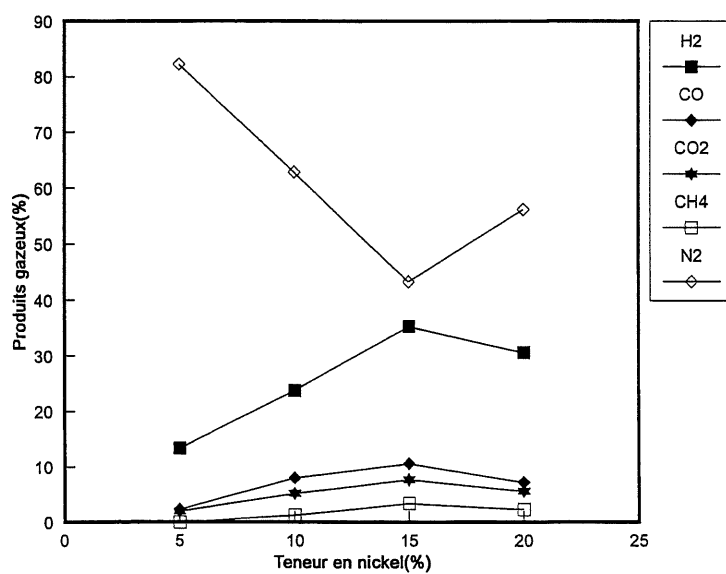


Fig 3.14 Produits gazeux en fonction de teneur en nickel

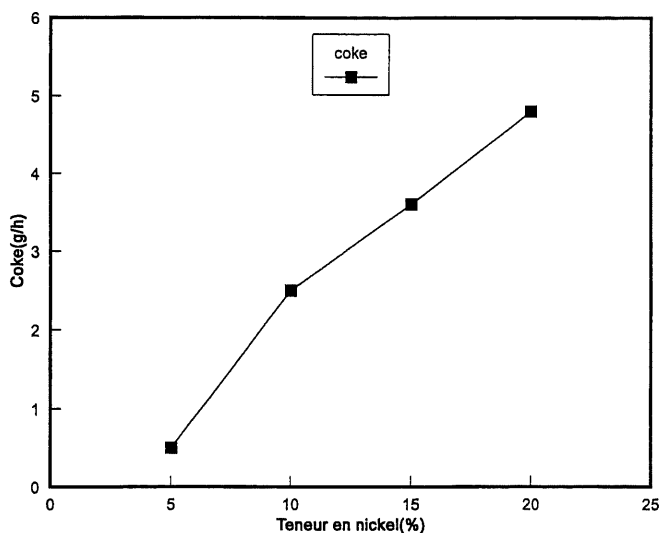


Figure 3.15 Cokéfaction en fonction de la teneur en nickel

3.5.2 Effet de la température de calcination

Le catalyseur BD-08, ayant une teneur en nickel de 15%, a été sélectionné pour étudier l'effet de la température de calcination sur l'activité catalytique. En variant la température de calcination, nous envisageons augmenter la conversion naphtalène et diminuer le dépôt du coke observé lors du test sur le catalyseur BD-08 ($X\%=82$, dépôt de coke=3,6g/h).

Nous avons imprégné 15% de nickel sur un support d'alumine et ensuite calciné à différentes températures (500-800°C). Ces catalyseurs ont été testés dans les conditions optimales d'opération.

Les courbes de la figure 3.16 donnent la conversion du naphtalène et le rendement en gaz en fonction de la température de calcination. Pour les catalyseurs calcinés entre 500 et 600°C, la conversion atteint 100%, le rendement en gaz est supérieur à 95%. Quand la température de calcination atteint 800°C, On observe une baisse de conversion (82%) et du rendement en gaz (70%).

La figure 3.17 montre une augmentation du dépôt de coke et une diminution de perte de poids avec la température de calcination. L'influence de la température de calcination sur l'activité catalytique est liée à la formation de spinel. Le NiO, présent sur la surface catalytique,

interagit selon la température, avec le support pour former une structure stable de spinel NiAl_2O_4 dont la présence au sein du catalyseur augmente sa résistance mécanique d'où la diminution de la perte en poids.

La température de calcination a aussi une influence sur les sites catalytiques ; le remplacement d'une partie de l'oxyde de nickel par le spinel provoque une diminution de sites responsables du craquage et reformage, conséquemment une baisse de conversion au profit des réactions secondaires de formation de coke. Ces observations ont été aussi rapportées par certains auteurs [Andrew, 1976; Bartholomew, 1980].

La figure 3.18 donne la distribution des produits gazeux en fonction de la température de calcination. On observe une baisse de la sélectivité en hydrogène et CO ; le CO_2 est relativement constant. Pour les catalyseurs calcinés entre 500 et 650°C, le méthane est complètement reformé; quand la température de calcination augmente (700-800°C), le méthane atteint 3.5% à 800°C. Ces résultats peuvent confirmer que les catalyseurs calcinés entre 500 et 600°C possèdent une forte capacité de craquage et de reformage due à la coexistence des sites Ni^{2+} , NiO , et des groupes hydroxyles OH qui sont affectés par l'élévation de la température.

Après cette série de tests, un contraste ressort entre la conversion et la perte en poids ; le catalyseur calciné à 500°C a la conversion la plus élevée (99,7%), cependant il est le moins résistant à l'écrasement (23% de perte de poids).

Nous avons sélectionné ce catalyseur ci-haut pour étudier l'effet de stabilisation du support par l'oxyde de magnésium.

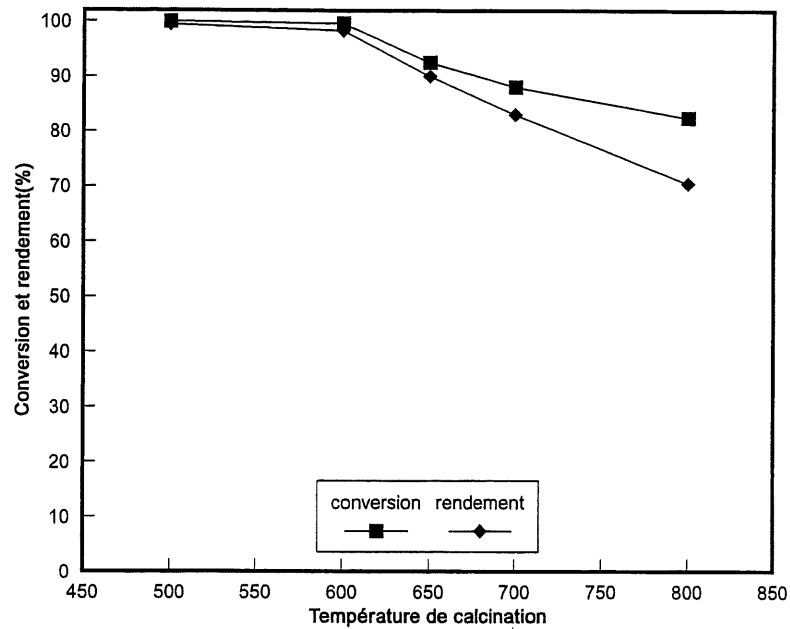


Fig.3.16 Conversion et rendement en fonction de la température de calcination

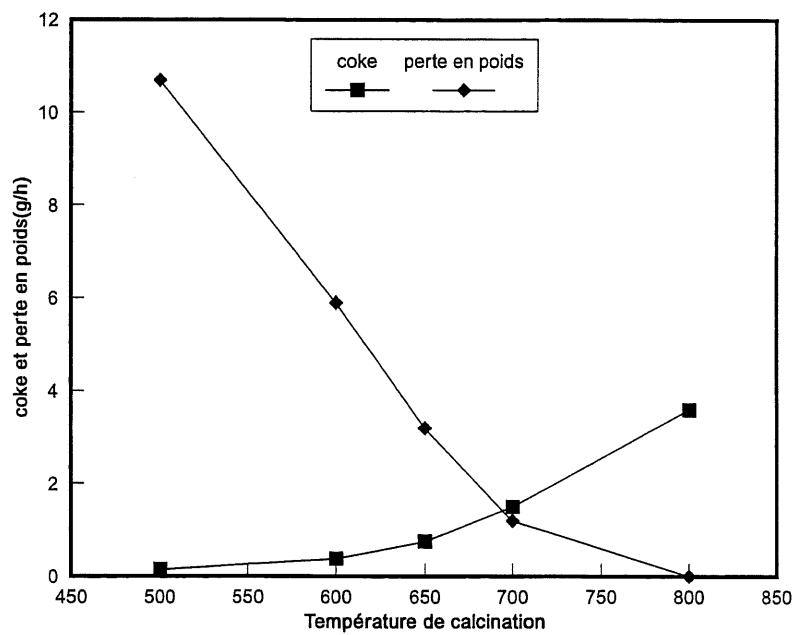


Fig.3.17 Coke et perte en poids en fonction de la température de calcination

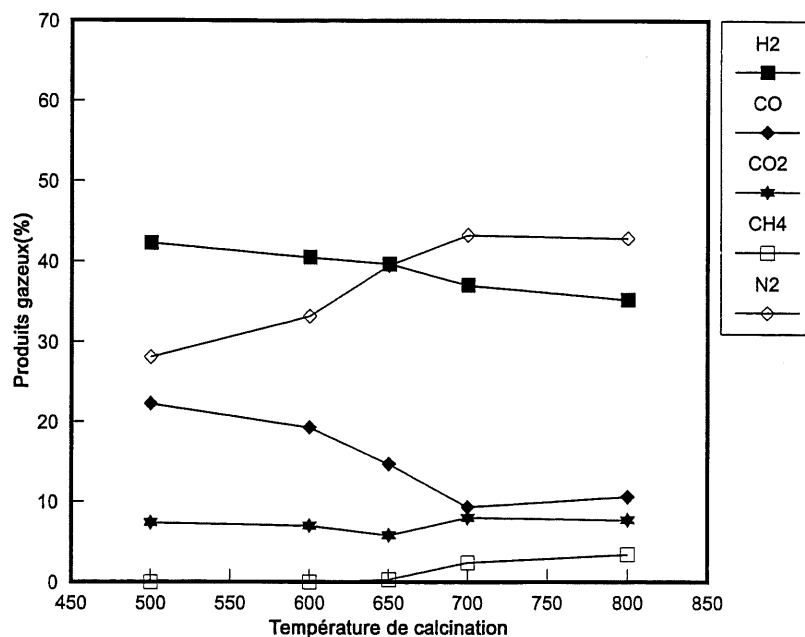


Fig.3.18 Produits gazeux en fonction de la température de calcination

3.5.3 Effet du traitement thermique du support $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$

Dans le but d'augmenter la résistance mécanique et thermique du catalyseur, nous avons mélangé l'alumine et l'oxyde de magnésium dans une proportion massique de 60 et 25% de la composition totale du catalyseur. Le mélange a été ensuite calciné sous différentes températures (850, 800, 750, et 650°C). Pour suivre l'évolution de la structure spinelle MgAl_2O_4 , l'étude par diffraction rayon X de ces mélanges sera abordée au chapitre 5.

Les 4 supports stabilisés ont servi pour préparer 4 catalyseurs contenant 15% de nickel ; ces catalyseurs ont été calcinés à 600°C pendant 6 heures et ont été testés dans les conditions d'opération optimisées.

Les figures 3.19, 3.20 et 3.21 montrent la conversion, le rendement, la perte de poids du catalyseur, le dépôt de coke et la distribution de produits gazeux en fonction de la température de traitement des oxydes mixtes ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$). On observe que le traitement de l'alumine par l'oxyde de magnésium influence principalement les deux points suivants:

- au niveau de l'activité catalytique, la conversion diminue avec l'augmentation de la température de traitement des oxydes. La conversion passe de 99% à 88% quand la température varie de 650 à

850°C(fig.3.19). Cette diminution peut être liée à la formation d'une phase spinelle ($MgAl_2O_4$) suite à l'interaction entre les deux oxydes. La présence de spinel augmente la stabilité mécanique du support; plus le support devient stable, plus son activation par la vapeur devient difficile et moins des groupes hydroxyles (OH) présents sur la surface catalytique, conséquemment la capacité du craquage et de reformage diminue. Ces observations nous amènent à conclure que le rendement du reformage ne dépend pas seulement des sites métalliques (Ni^+) ou oxyde (NiO) mais aussi des groupes hydroxyles (OH) présents sur le support. Cette conclusion converge avec celle de Dydykina [1972] qui a montré que les groupes hydroxyles sur le support d'alumine sont des sites responsables du reformage.

En ce qui concerne la résistance mécanique du catalyseur, on peut observer sur la figure 3.20 une diminution de la perte de poids et une augmentation de dépôt de coke avec l'augmentation de la température du traitement. La présence de spinel est la cause de cette amélioration face à l'écrasement.

La figure 3.21 indique la distribution des produits gazeux. La sélectivité en hydrogène et en CO diminuent avec l'augmentation de la température. Le méthane croît légèrement suite à la baisse de la capacité du reformage du catalyseur. Le CO_2 ne présente pas un grand changement.

Le catalyseur dont le support constitué par le mélange des oxydes traité à 750°C, a été sélectionné pour étudier l'effet de teneur en MgO sur l'activité catalytique.

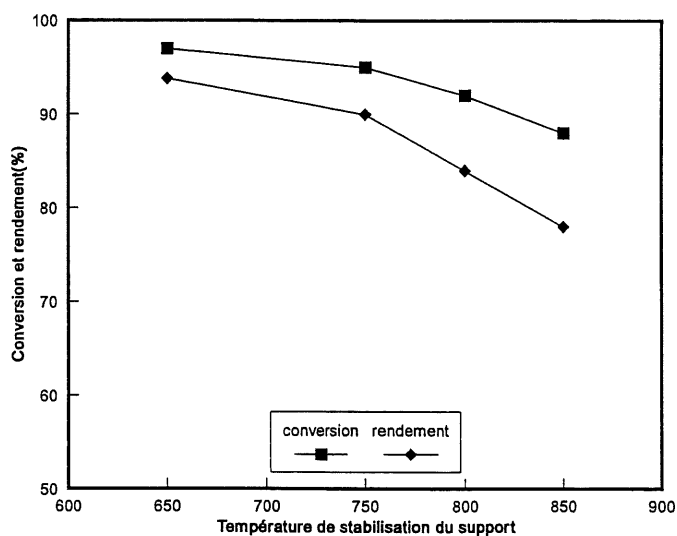


Fig.3.19 Conversion et rendement en fonction de la température du traitement

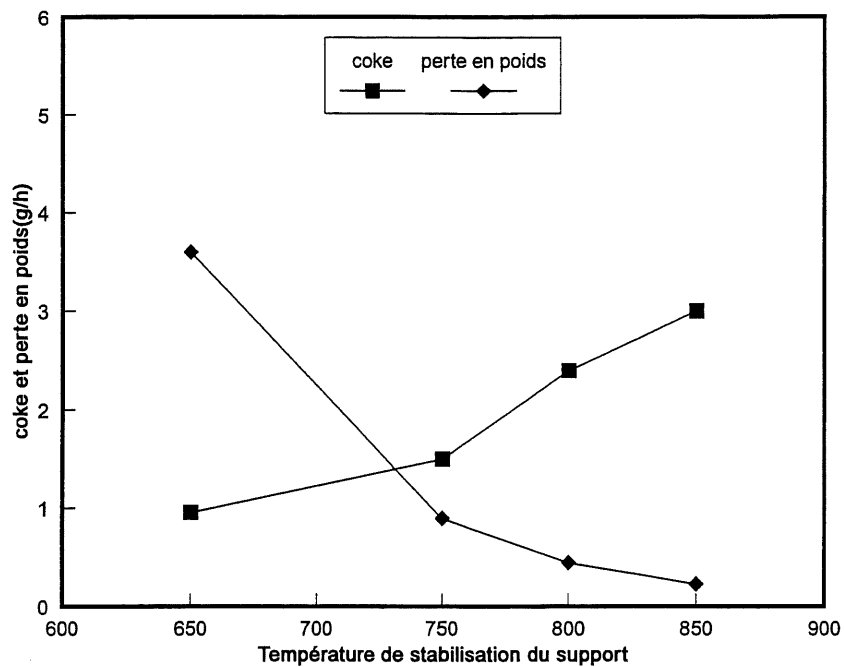


Fig 3.20 Coke et perte de poids en fonction la température de traitement

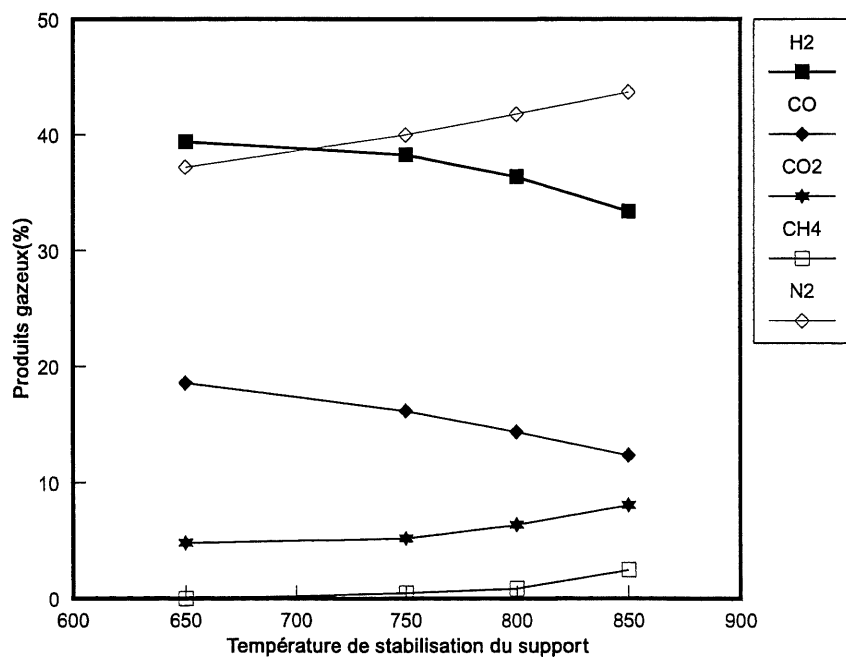


Fig. 3.21 Produits gazeux avec la température de traitement

3.5.4 Effet de la teneur en MgO

Pour augmenter, dans la mesure du possible, la conversion sans pour autant altérer la résistance mécanique du catalyseur sélectionné BD-17 ($x=95\%$, perte de poids de 2.5%, 1.2g de coke/h), nous avons traité le support d'alumine avec différentes concentrations de MgO(25, 20, 10 et 5%). Ces 4 échantillons ont été calcinés à 750°C pendant 6 heures et mélangés à 15% de nickel pour obtenir 4 catalyseurs qui ont été ensuite calcinés à 600°C pendant 6 heures.

On observe sur la figure 3.22 la diminution de la conversion et du rendement avec l'augmentation de la teneur en MgO; une diminution de l'ordre de 4% quand la teneur en MgO atteint 25%. La cause possible de cette chute de conversion serait la diminution des groupes hydroxyles suite à une formation importante de spinel lorsque la teneur en MgO augmente. Pour le catalyseur contenant 10% de MgO, la conversion atteint 99% et la perte en poids est de 3% ; cependant on peut observer sur la figure 3.23 que le dépôt de coke n'a pas diminué (1.4g/h). Ce catalyseur possède des propriétés favorables pour rendre efficace le reformage, la seule limite reste la formation de coke que nous allons essayer de réduire par le traitement du support($\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}$) par La_2O_3 et TiO_2 .

La figure 3.24 montre un léger accroissement de la sélectivité en H_2 et CO . Le CO_2 et le méthane ne présentent pas un grand changement avec l'augmentation de la teneur en MgO.

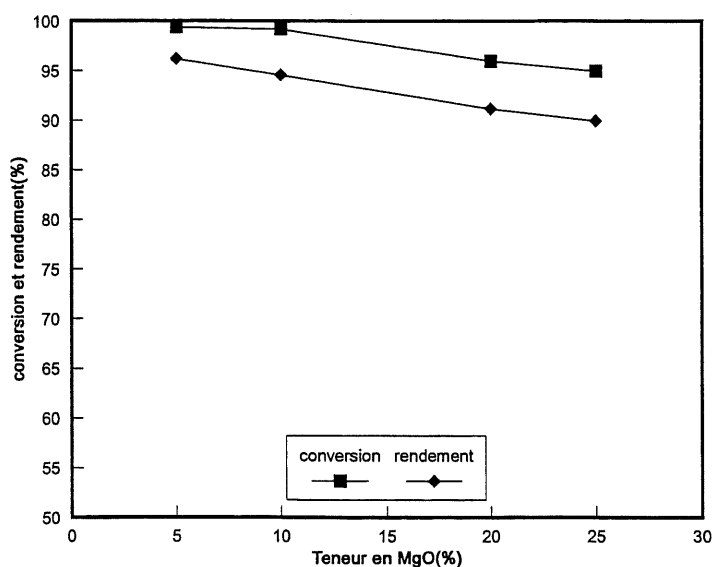


Figure 3.22 Conversion et rendement en fonction de teneur en MgO

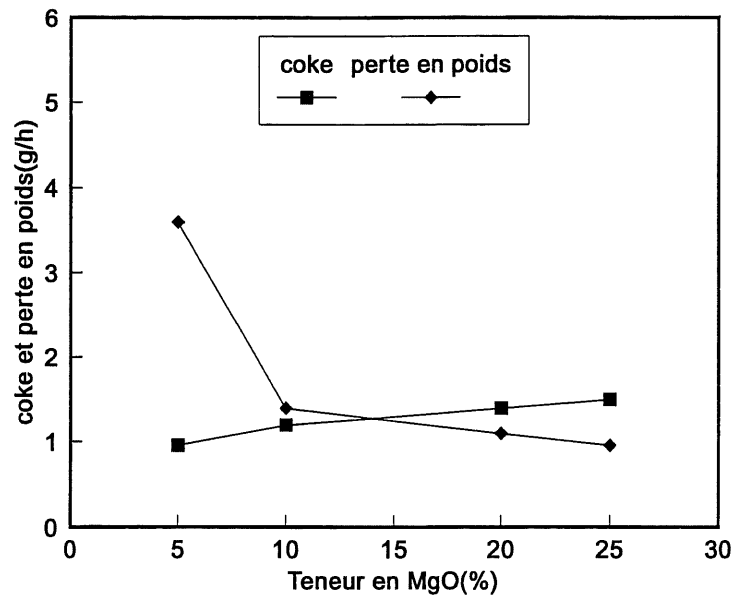


Figure 3.23 Coke et perte de poids avec la teneur en MgO

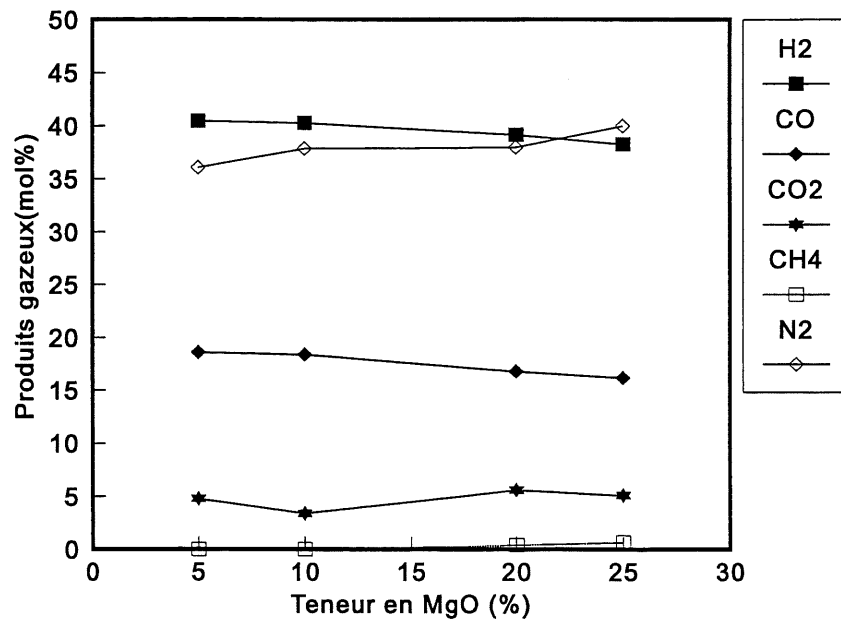


Figure 3.24 Produits gazeux en fonction de teneur en MgO

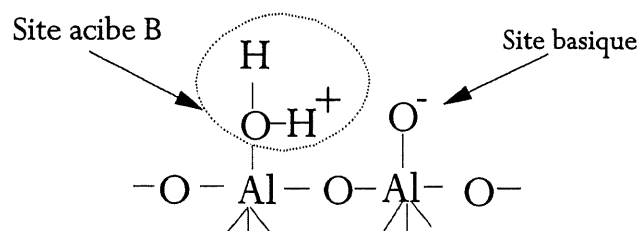
3.5.5 Effet du traitement du support($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$) par La_2O_3 et TiO_2

Le support $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ a été mélangé respectivement à 10% de TiO_2 et 10% de La_2O_3 . Les deux échantillons ont été calcinés à 750°C pendant 6 heures et ensuite mélangés à 15% de nickel pour préparer deux catalyseurs qui ont été calcinés à 600°C . Les résultats de tests sont présentés sur le tableau 3-4.

Tableau 3.4 Effet de La_2O_3 et TiO_2

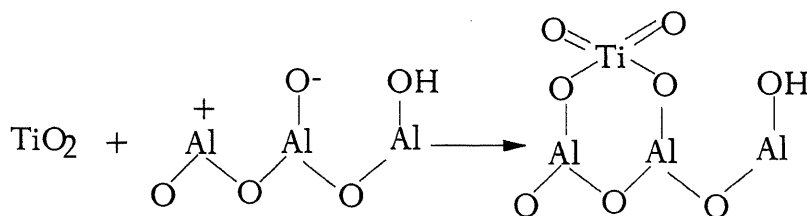
Cat	Produits gazeux(mol%)					X (%)	Perte en poids	Coke (g/h)	Y_{gaz} (%)
	H_2	N_2	CO	CO_2	CH_4				
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgOLa}_2\text{O}_3$	39.4	33.8	18.6	8.2	-	99.3	7%	0.5	97.6
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgOTiO}_2$	35.2	44.7	12.3	5.4	2.4	88.1	10%	1.2	84.1
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgO}$	40.3	37.9	18.4	3.4	-	99.2	3%	1.4	94.5
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	40.5	33.2	19.3	7	-	99.6	13%	3.1	89.3

La présence de La_2O_3 modifie peu la conversion et la distribution de produits gazeux, par contre le dépôt de coke est fortement diminué (0.5g/h). Cette diminution est liée à la neutralisation des certains sites acides d'alumine par l'oxyde de lanthane.



Les sites acides dans la structure de l'alumine[Deng et coll.,1980]

La présence de TiO_2 fait baisser la conversion de l'ordre de 10%. Cette baisse de conversion peut être liée à l'empoisonnement des sites acides de l'alumine selon le schéma suivant [Wei Zhao Bin, 1991]:



Cette observation a été aussi rapportée par Bacaux [1981] dans son étude sur le rôle de titane dans le catalyseur du reformage; il a conclu que le titane constitue un poison pour les sites acides forts de l'alumine.

3.5.6 Effet de la teneur en chrome

L'empoisonnement des sites métalliques par les composés sulfurés ou chlorés contenus dans la charge est un problème important à résoudre pour l'utilisation des catalyseurs métaux supportés. Il est donc indispensable d'associer le nickel au chrome pour empêcher ces attaques présumées. Il est aussi bien important d'optimiser la teneur en chrome pour ne pas altérer l'activité du catalyseur observée durant les études précédentes.

On a incorporé respectivement 1, 5, 8 et 10% de chrome dans le catalyseur BD-24 ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-MgO}$). Ces 4 échantillons ont été calcinés à 600°C pendant 6 heures et testés dans les mêmes conditions que les catalyseurs précédents.

On peut observer sur la figure 3.25 qu'en augmentant la teneur en chrome de 1 à 10%, la sélectivité en hydrogène diminue de l'ordre de 7%, le CO diminue de l'ordre de 6%, le CO_2 reste relativement constant, le CH_4 commence à croître à partir de 6% Cr et atteint 3% lorsque la teneur de chrome est de 10%.

La figure 3.26 montre une baisse de conversion et du rendement avec l'augmentation de la teneur en chrome; comparativement au catalyseur sans chrome ($X\%=99.6$, rendement=99%), le catalyseur contenant 10% Cr a une conversion de 92% et un rendement de 90%. Cette diminution peut être liée à l'interaction entre le nickel et le chrome qui modifie la configuration électronique du nickel selon la figure 2.10. Cette configuration peut empêcher l'accès des réactifs aux sites sur le nickel, réduisant ainsi l'activité du catalyseur.

La figure 3.27 montre un léger accroissement de coke et une diminution de perte de poids avec la teneur en chrome. Le catalyseur contenant 5% de chrome a été sélectionné pour étudier l'effet de diamètre des particules. L'effet bénéfique de la présence du chrome sera observé lors du reformage à la vapeur du dichlorobenzène.

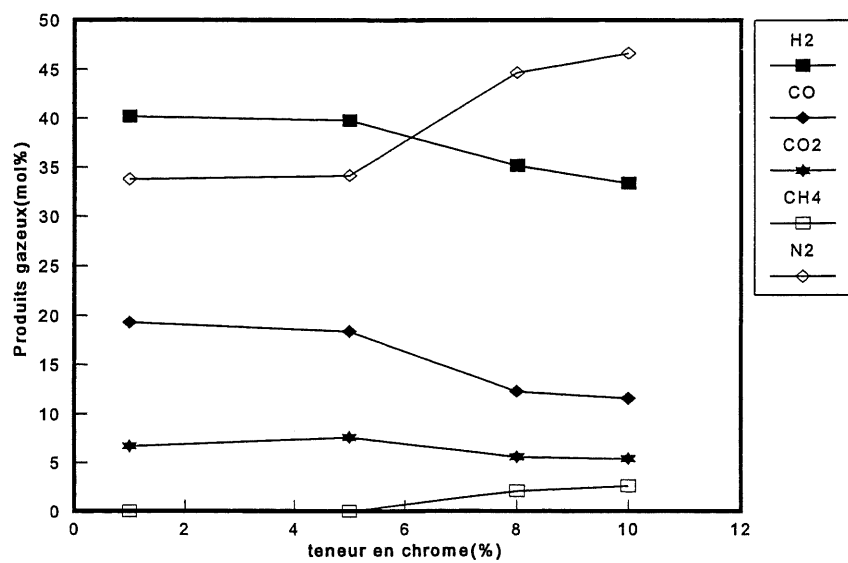


Figure 3.25 Produits gazeux en fonction de la teneur en chrome

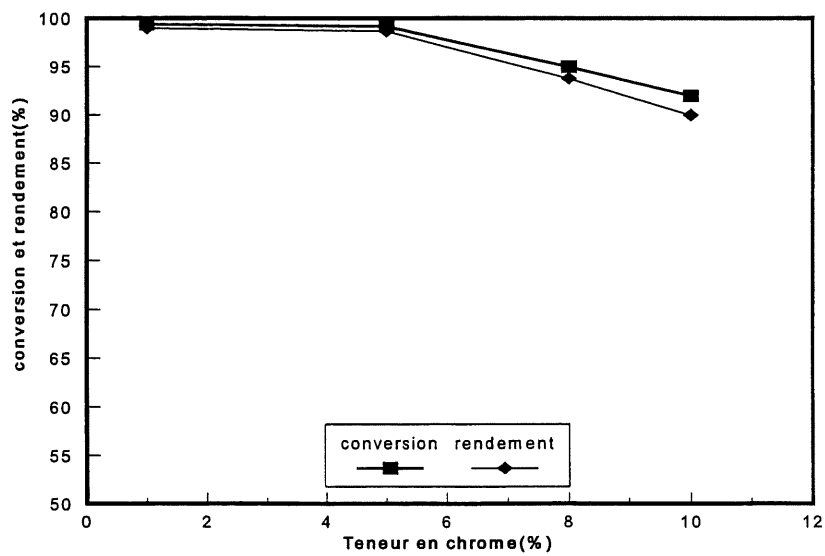


Figure 3.26 Conversion et rendement en fonction de la teneur en chrome

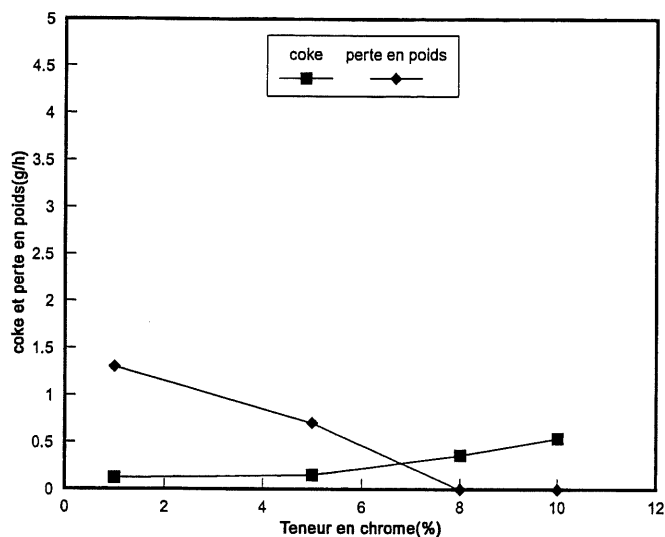


Figure 3.27 Coke et perte de poids en fonction de teneur en chrome

3.5.7 Effet des diamètres de particules

Nous avons étudié l'effet des diamètres des particules pour évaluer l'influence des phénomènes diffusionnels que nous pouvons craindre dans l'extrapolation de nos résultats à l'échelle pilote, et de la perte de sélectivité qui en résulte lorsque les réactions catalysées sont consécutives. Le catalyseur ayant la composition $\text{NiCr}/\text{Al}_2\text{O}_3.\text{La}_2\text{O}_3.\text{MgO}$, a été extrudé sous différentes dimensions: 1, 2, 3, et 4 mm de diamètre. Ces catalyseurs ont été testés dans les mêmes conditions que les catalyseurs précédents.

On observe sur le tableau 3.5 et la figure 3.28 que la variation de diamètre des particules entre 1-5 mm n'influence pas l'activité globale du catalyseur. Le changement sur la distribution des produits gazeux est négligeable, la conversion est relativement constante, le dépôt de coke est aussi relativement constant. Ces résultats confirment que la réaction a eu lieu en l'absence des limitations diffusionnelles intra et extra granulaire.

Tableau 3.5 Effet de diamètre des particules

D_p	Produits gazeux(mol%)					X (%)	Coke (g/h)	Perte en poids(g/h)
	H_2	N_2	CH_4	CO	CO_2			
1 mm	39.4	34.3	-	18.8	7.2	99.2	0.2	1.2
2 mm	39.6	34.6	-	18.4	7.4	99.4	0.5	0.7
3 mm	38.2	36.2	-	17.4	8.2	99.6	0.6	0.2
4 mm	38.4	35.6	-	17.6	8.4	99.7	0.8	0

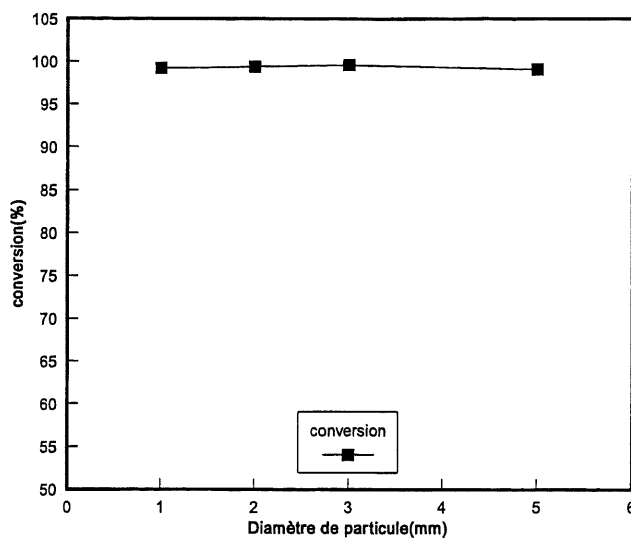


Figure 3.28 *Activite catalytique en fonction de diamètre de particule*

3.5.8 Etude de durée de vie du catalyseur BD-30

Parmi les catalyseurs que nous avons synthétisés, le catalyseur BD-30 (3 mm de diamètre, $\text{NiCr}/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$) est le plus performant parce que dans les conditions optimales d'opération, la conversion du naphthalène est de 100%, nous n'observons pas de perte de poids après 2 heures de réaction, le dépôt de coke est considérablement réduit (0.25 g/h). Ce catalyseur a été sélectionné pour évaluer sa durée de vie.

On peut observer sur la figure 3.29 qu'après 60 heures de réaction, il y a peu de changement sur l'activité catalytique globale. La sélectivité en méthane est inférieure à 3.5%, la conversion est constante, le taux de formation de coke est inférieur à 8% durant 40 heures de réaction. La perte en poids est inférieure 5% après 60 heures de réaction. Ces résultats montrent que le catalyseur mis au point et les conditions d'opération optimisées durant cette recherche sont favorables pour rendre plus efficace le reformage à vapeur du naphthalène.

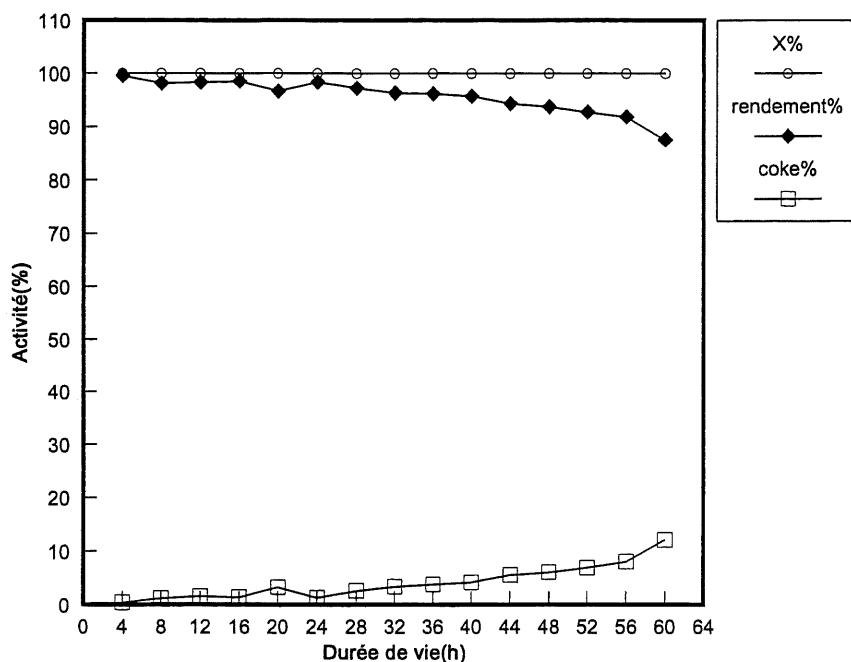


Figure 3.29 *Activité catalytique en fonction de durée de vie*

3.5.9 Etude de régénération du catalyseur BD-30

Après 60 heures de réaction, le catalyseur est régénéré par brûlage de coke. Pour éviter tout endommagement pouvant découler des élévations de température due à l'exothermicité de l'opération du brûlage, nous avons contrôlé la température de brûlage (550°C) au voisinage de la température de calcination du catalyseur. Le catalyseur régénéré a été testé dans les conditions optimales d'opération.

La figure 3.30 montre le test de durée de vie du catalyseur BD-30 régénéré ; on peut remarquer que le catalyseur reprend son activité globale, la conversion est de 100%, le rendement de gaz est de 98% et le rendement de coke inférieur à 2%. La distribution des produits gazeux ne présente pas un grand changement par rapport au catalyseur frais.

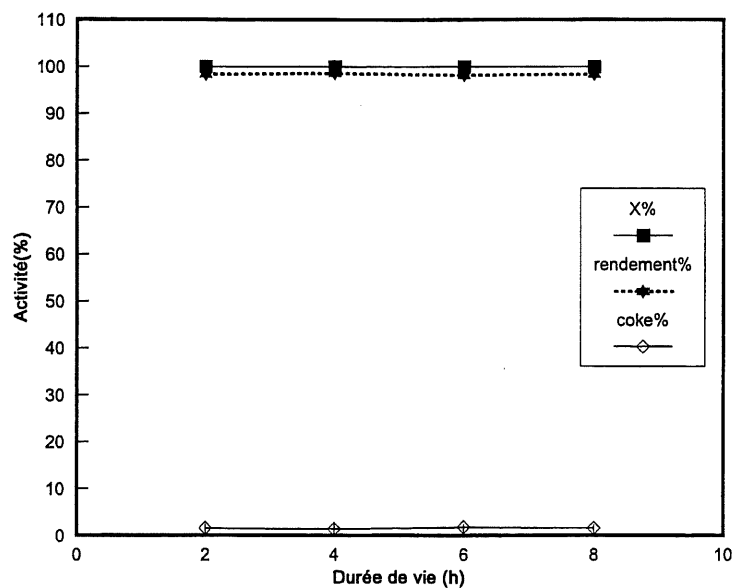


Figure 3.30 Activité catalytique du catalyseur régénéré

3.5.10 Reformage du naphtalène sur la dolomite et la zéolite

Pour effectuer une étude comparative entre le catalyseur mis au point et certains matériaux réputés bon marché et efficaces pour la conversion des goudrons [Pekkie et coll, 1992], nous avons testé l'activité catalytique de la dolomite (CaO/MgO) et de la zéolite Y dans les conditions optimales d'opération. Les résultats obtenus sont indiqués sur le tableau 3-6.

Tableau 3. 6 Résultats sur la dolomite et la zéolite

Cat.	Produits gazeux(mol%)					X (%)	Coke(g/h)
	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂		
Dolomite	18	65.3	3.4	8.5	4.8	55	1
Zéolite	23	56.7	2.6	11.4	6.3	64	4

On observe sur le tableau 3.6 que la conversion du naphtalène est de 55% sur la dolomite et de 64% sur la zéolite. Ces catalyseurs présentent une faible activité due l'absence des sites métalliques, responsables de l'ouverture du noyau aromatique.

3.5.11 Conclusion

Les résultats que nous avons obtenus dans notre étude sur le reformage à la vapeur du naphthalène au moyen des catalyseurs supportés sur l'alumine stabilisé, nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

- L'activité catalytique globale (conversion, rendement, sélectivité) atteint un maximum à une teneur de 15% de nickel; lorsque la teneur est supérieure à 15%, l'activité catalytique décroît suite au faible taux de dispersion provoquée par l'agglomération des particules de nickel.
- La température de calcination affecte principalement les sites catalytiques et la résistance mécanique du catalyseur. Pour les catalyseurs calcinés à une température inférieure à 650°C, il y a une coexistence de sites Ni^{2+} Ni^{3+} , NiO et les groupes hydroxyles qui sont respectivement responsables de l'ouverture du noyau aromatique, du craquage de C-C et du reformage des hydrocarbures $\text{C}_2\text{-C}_4$. Pour le catalyseur calciné à une température supérieure à 700°C, la présence de spinel NiAl_2O_4 augmente la résistance mécanique du catalyseur cependant l'activité catalytique diminue. La température de calcination sélectionnée varie entre 500 et 600°C.
- Le traitement thermique du mélange des oxydes Al_2O_3 et MgO influence l'activité et la résistance mécanique. Lorsque la température augmente, le catalyseur devient moins actif par contre la résistance mécanique augmente. La température de traitement sélectionnée durant cette étude est 750°C.
- L'augmentation de la teneur de MgO fait chuter l'activité catalytique. Quand on varie la teneur entre 10 et 15%, la conversion chute de 99 à 95%. La teneur de MgO sélectionnée est de 10%.
- La présence de La_2O_3 fait baisser considérablement le dépôt de coke qui passe de 1.4 g/h à 0.3g/h. Cette diminution est liée à la neutralisation des certains sites acides de l'alumine par l'oxyde de lanthane.
- La présence de TiO_2 fait baisser l'activité du catalyseur par suite de l'empoisonnement des sites acides de l'alumine.
- Lorsque la teneur en chrome est supérieure à 5%, l'activité catalytique baisse car une teneur élevée empêche dans une certaine mesure l'accès des réactifs sur les sites de nickel.

- Après 60 heures de réaction, la conversion est maximale, le rendement en coke (12%) est de loin inférieur à celui du catalyseur GB-98(35% après 24 heures de réaction); la perte de poids est inférieure à 5%.
- L'activité globale du catalyseur régénéré ne présente pas un grand changement par rapport au catalyseur frais. La conversion est 100%, le rendement est de 98% et le dépôt de coke est inférieur à 2%.

CHAPITRE 4. REFORMAGE À LA VAPEUR DE DI-CHLOROBENZÈNE

" Le secret du succès: ne jamais abandonner son rêve ".

Proverbe Chinois

4.1 Introduction

La présence des composés aromatiques chlorés dans l'atmosphère, constitue l'une des préoccupations environnementales actuelles. Les procédés d'incinération et de combustion incomplète des matières organiques sont les sources bien connues d'émissions de ces composés réputés toxiques.

Gullet et al.[1994] ont observé la formation de PCDD/F en présence des particules de cendre injectés dans la zone de poste-combustion(300-400°C)du brûleur de gaz naturel. Le temps de résidence des particules est inférieur à 5s.

Fangmark et al.[1992] ont observé une rapide formation de PCDD/F dans la section de refroidissement du gaz issu de l'incinération du RDF (*refused derived fuel*) synthétique. La température à laquelle cette formation a été observée est entre 250-340°C, le temps de résidence des particules est de 0.8 à 3 sec.

La formation de PCDD/F par la synthèse de novo a fait l'objet des nombreuses études [Stieglitz et coll., 1987; Karasek et coll., 1993]. Ce mécanisme nécessite une longue durée de réaction (plusieurs minutes) et la présence des particules volantes.

Milligan et coll.[1993] ont montré que dans les mêmes conditions d'opération (température, durée de réaction, temps de résidence), le taux de formation de PCDD/F, à partir de la synthèse "de novo", est inférieur à 0.1µg de PCDD/g de particule*min; par contre le taux de formation à partir de précurseur est supérieur à 10 µg de PCDD/g de particule* min.

Une autre étude de Altwicker [1992] a montré la formation de PCDD/F à partir de la combustion du chlorobenzène dans la zone de poste-combustion; le temps de résidence que requiert cette formation varie de 4 à 5sec.

Pour rencontrer les normes environnementales, la destruction des composés aromatiques issus de procédés d'incinération et de combustion incomplète s'avère donc indispensable.

Nous avons choisi le dichlorobenzène comme molécule modèle de dioxine et furanne, car d'une part il est un précurseur important [Karasek et coll., 1993; Buser, 1979] et d'autre part la structure de l'ortho-dichlorobenzène est identique à une portion de 2,3,7,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxine [Freidel, 1992].

Par ailleurs, compte tenu de la grande toxicité des PCDD/F et les difficultés techniques reliées à leur analyse, l'organisme américain USEPA (United States Environmental Protection Agency) admet que les résultats de destruction de PCDD/F obtenus à partir de molécules modèles sont techniquement et légalement valables, pourvu que ces molécules soient considérées comme plus difficiles à incinérer. Selon la liste de molécules en ordre de difficulté d'incinération (annexe 6), le para et l'ortho-dichlorobenzène sont tous deux situés à un niveau de difficulté d'incinération supérieur aux PCDD/F et sont donc, par conséquent, tous les deux des modèles acceptables.

Le but de cette étude est de trouver les conditions optimales pour la destruction de dichlorobenzène en présence de la vapeur.

4.2 Reformage du para-dichlorobenzène

4.2.1 Effet de la température de réaction

La série des tests sur l'effet de la température de réaction a été réalisée dans les conditions suivantes: $H_2O=1.3g/min$, $PDB=0.2g/min$, le $MHSV=0.3$, le $GHSV=3.08s^{-1}$; durée de réaction 2 heures. Le diamètre du réacteur est de 2.54 cm; la longueur et la masse et la porosité du lit catalytique sont respectivement 12 cm, 45g et 0.55. Le catalyseur utilisé est le BD-30 calciné à $450^{\circ}C$. Dans ces conditions le temps de résidence apparent (T_{ap}) et réel (T_r) correspondent aux définitions suivantes:

$$T_{ap} = \frac{Vol_{lit}}{\text{débit}(H_2O + Gaz)_{TP}} = \frac{\pi/4(2.54)^2 12}{\left(\frac{12}{147} + \frac{78}{18}\right) \times .082 \times 1023} = \frac{50.64 cm^3}{102.8 cm^3/s} = 0.49s \quad [4-1]$$

$$T_r = \frac{Vol_{lit} \times \text{porosité}}{\text{débit}(H_2O + Gaz)_{TP}} = 0.49 \times .55 = 0.27s \quad [4-2]$$

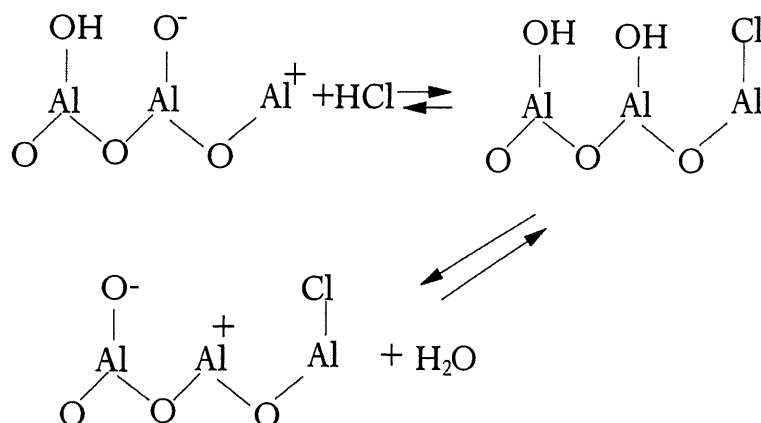
Les figures 4.1 et 4.2 donnent la distribution des produits gazeux, la conversion, le rendement de gaz et le dépôt de coke en fonction de la température de réaction.

Quand on augmente la température de réaction, la sélectivité en HCl et en CO diminuent, le CO_2 augmente, l'hydrogène reste relativement constant (fig 4.1). La figure 4.2 montre l'augmentation de la conversion avec la température; à $800^{\circ}C$, la conversion est totale (100%) et le

rendement atteint 93%. A partir de 850°C, le rendement chute à 90% suite au dépôt de coke qui augmente avec la température de réaction.

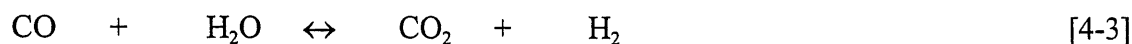
La diminution de la sélectivité en HCl peut être liée à la condensation en phase gazeuse d'une partie de dichlorobenzène qui se transforme en coke; plus le coke augmente, le rendement du gaz diminue et moins le HCl est produit.

Une autre interprétation de la baisse de la sélectivité en HCl serait, selon les études de Peri [1966] et Tanaka [1970], l'adsorption de HCl sur les sites Lewis de l'alumine. Cette adsorption peut être considérée comme un échange de OH et HCl sur la surface du catalyseur selon le schéma suivant:



Entre l'hypothèse de condensation de dichlorobenzène et celle d'adsorption du HCl sur les sites Lewis, nous soutenons plus celle de condensation, car l'analyse élémentaire du catalyseur utilisé lors du reformage à la vapeur du dichlorobenzène, n'a pas montré la présence du chlore sur le catalyseur (le microgramme de l'analyse élémentaire sera présenté au chapitre 5).

L'augmentation de CO₂ peut être due à la réaction du transfert du gaz à l'eau, favorisée par l'élévation de la température.



Une observation similaire a été notée par Corella[1992] qui a trouvé une augmentation de CO₂ avec l'élévation de la température lors du reformage de goudrons issus de la gazéification de résidus lignocellulosiques. Selon Corella, lorsque la température de réaction est supérieure à 940K (670°C), la réaction du transfert de gaz à l'eau est dominante. Plus tard les études de Chang

[1988] et Buekens [1982] ont confirmé cette hypothèse en précisant que le transfert de gaz à l'eau est dominant entre 670°C et 1080°C

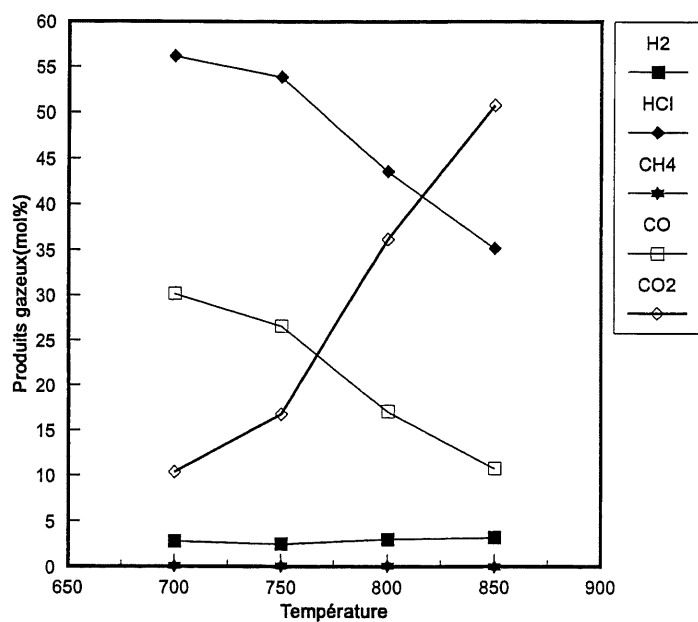


Figure 4.1 *Produit gazeux en fonction de la température de réaction de reformage du PDB*

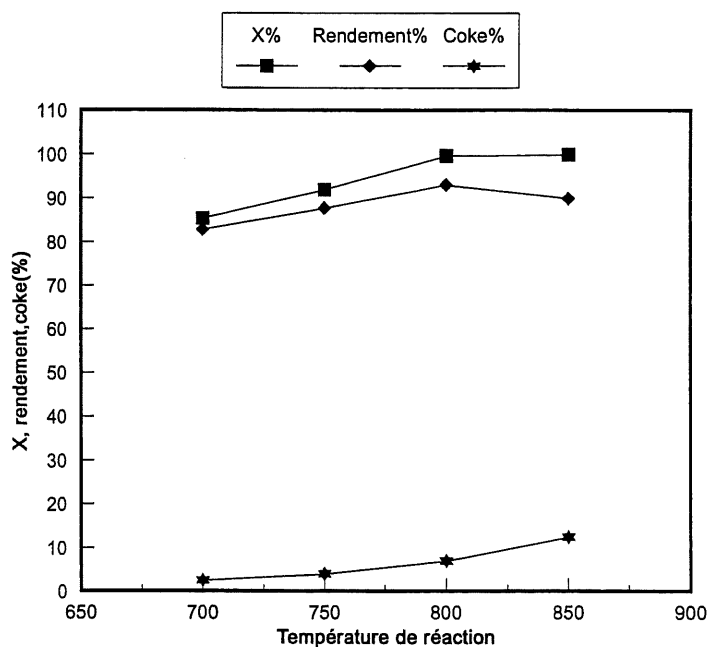


Figure 4.2 *Conversion, rendement et coke en fonction de température de réaction du reformage de PDB*

4.2.2 Effet de la température de calcination

Lors de la série de tests sur l'effet de la température de réaction, nous avons observé une conversion totale, un rendement maximale de 98% quand on utilise le catalyseur calciné à 450°C; cependant ce catalyseur est caractérisé par une perte de poids supérieure à 1.5g/h.

En variant la température de calcination du catalyseur, nous envisageons minimiser la perte de poids du catalyseur dans le but d'augmenter la durée de vie du catalyseur. Le para-dichlorobenzène a été utilisé comme molécule modèle.

Le catalyseur(Ni.Cr/Al₂O₃.La₂O₃.MgO) a été calciné à 450, 500, 600, 550 et 750°C. Les conditions de test sont les suivantes : les débits de l'eau et du PDB sont respectivement 1.3g/min et 0.2g/min; temps de résidence 0.49s; la température de réaction: 800°C. Ces conditions ont été choisies parmi celles mentionnées dans l'étude bibliographique [Corella, 1992], à savoir : température de réaction variant entre 700 à 900°C; un ratio massique H₂O/goudron: 5-7 et un temps de résidence variant entre 0.4 à 1 sec.

Les figures 4.3, 4.4, 4.5 montrent la conversion, le rendement du gaz, le dépôt de coke et la distribution des produits gazeux en fonction de la température de calcination.

Quand on augmente la température de calcination(fig.4.3), on observe une diminution du CO; le CH₄ est négligeable, le HCl augmente, le H₂ est relativement stable, le CO₂ est stable pour les catalyseurs calcinés entre 450-600°C et augmente lorsqu'on utilise un catalyseur calciné à 750°C.

La conversion est totale (100%) lorsqu'on utilise les catalyseurs calcinés entre 450 et 550°C, cependant elle chute à 83% lorsqu'on utilise un catalyseur calciné à 750°C. Le rendement du gaz diminue avec la température de calcination. Le rendement maximal atteint 98.3% quand on utilise un catalyseur calciné à 450°C. Ces résultats confirment l'effet de la température de calcination , observé lors du reformage à la vapeur du naphthalène; à savoir la formation de spinel avec l'augmentation de la température de calcination, diminue les sites (Ni⁺,NiO, OH) responsables du craquage et de reformage.

La diminution du CO, la chute de conversion et du rendement, l'augmentation du CH₄ sont liés à la présence du spinel dans la structure du catalyseur.La figure 4.5 montre la perte de poids et la formation du coke avec la température de calcination. On observe une diminution de

perte de poids et une augmentation de coke quand on augmente la température de calcination. Ces résultats sont aussi liés à la formation de spinel dans la structure du catalyseur.

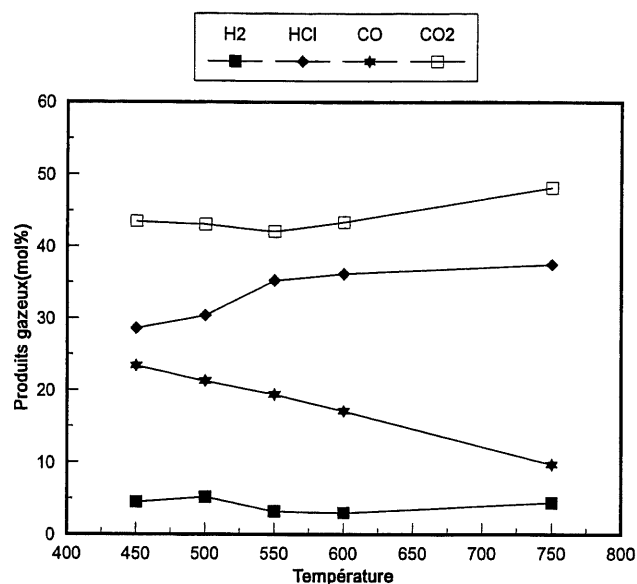


Figure 4.3 Produits gazeux en fonction de la température de calcination

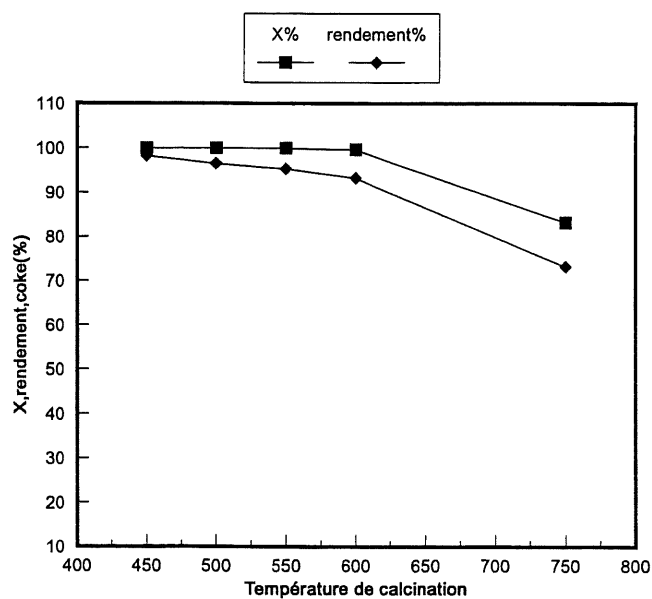


Figure 4.4 Conversion et rendement en fonction température de calcination

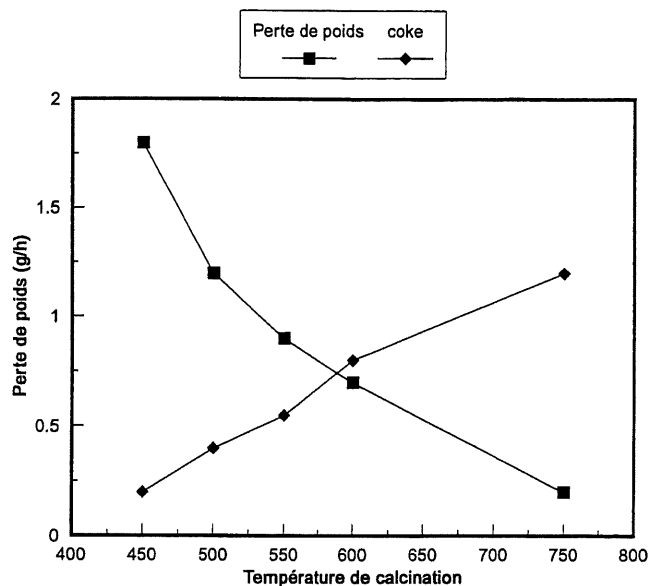


Figure 4.5 Perte de poids et dépôt de coke en fonction température de calcination

4.3 Reformage de l'ortho-dichlorobenzène

4.3.1 Effet de la température de réaction

Le reformage de l'ortho-dichlorobenzène a été testé à 500, 600, 700, 850, et 900°C. Les débits de ODB et de l'eau, le temps de résidence, la durée de réaction sont les mêmes que lors du reformage du para-dichlorobenzène.

Les figures 4.6 et 4.7 montrent la conversion, le rendement du gaz, le dépôt de coke et la distribution des produits gazeux en fonction de la température de réaction.

Quand on augmente la température de réaction, le HCl et le CO diminuent, le CO₂ augmente, l'hydrogène est relativement constant (fig.4.6).

La conversion est totale à partir de 800°C, cependant le coke augmente et le rendement du gaz diminue à partir de 850°C(fig.4.7).

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus lors de l'étude de l'effet de la température de réaction sur le reformage du PDB.

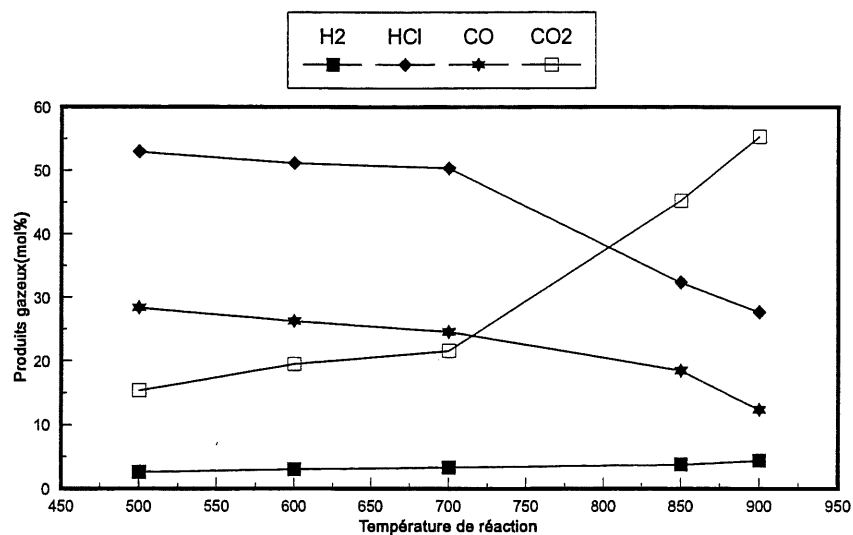


Figure 4.6 Produits gazeux en fonction de la température de réaction

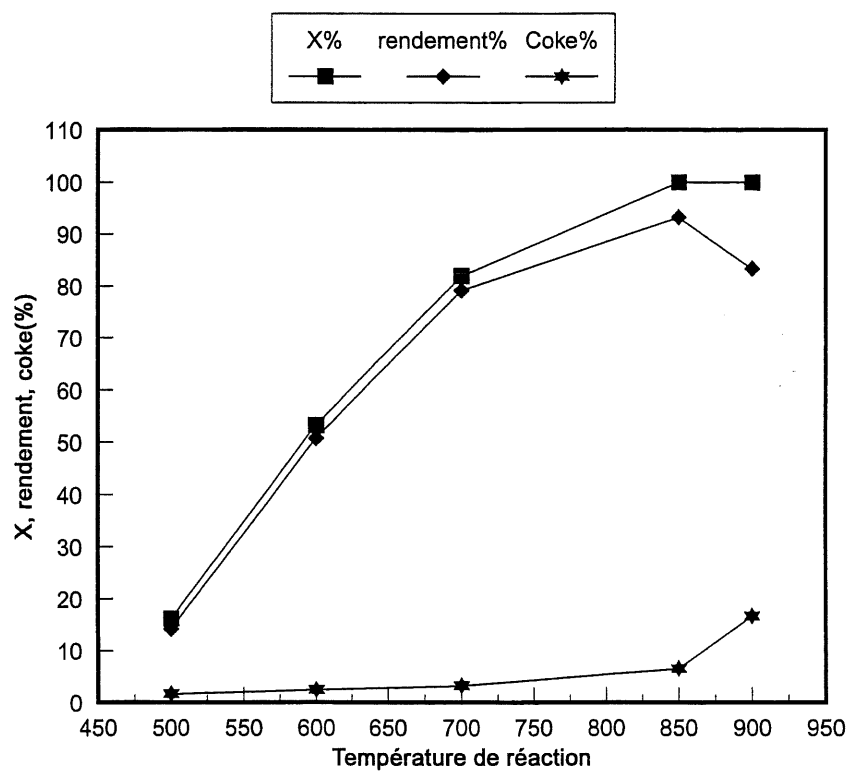


Figure 4.7 Conversion, rendement, et coke en fonction de la température de réaction

4.4 Test de reformage sur la zéolite

Nous avons testé l'activité catalytique de la zéolite sur le reformage de l'ortho et para-dichlorobenzène. Les conditions d'opération sont les suivantes: 1.3g/min d'eau et 0.2 g/min de PDB, température de réaction 800°C, temps de résidence:0.49s, durée de réaction 2 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.1

Tableau 4.1 Test de reformage de ODB et PDB sur la zéolite

Cat	Charge	T°C	H ₂	HCl	CO	CO ₂	X%
Zéolite Y	PDCB	800	4.4	28	49.3	17.8	47.9
Zéolite Y	ODCB	800	3.7	23.3	51.7	21.3	45.8

On observe sur le tableau une conversion de 47% pour le para -dichlorobenzène et 45% pour l'ortho-dichlorobenzène. Cette faible activité de la zéolite est liée à l'absence de sites métalliques responsables de l'ouverture du noyau aromatique.

4.5 Test de destruction sans catalyseur

Pour évaluer l'effet de la destruction thermique, nous avons fait passer la vapeur et le ODB dans un lit constitué par des particules sans effet catalytique(cailloux concassé).

La température de test est de 900°C, la durée de réaction est de 2 heures, le ratio massique H₂O/DB=6.5, temps de résidence:0.49s.

Le résultat montre une conversion de 25%; ce qui confirme la nécessité d'un catalyseur approprié pour la destruction du noyau aromatique.

Tableau 4.2 Test de reformage sans catalyseur

Cat.	Charge	T°C	HCl	CO	CO ₂	H ₂	X%
Sans cat.	ODCB	900	65.5	4.3	29.3	1.3	25

4.6 Conclusion

Les conclusions ci-dessous sont tirées à partir des résultats sur le reformage à la vapeur de para et ortho-dichlorobenzène.

- Les conditions optimales pour la destruction de l'ortho et para-dichlorobenzène sont les suivantes: température de réaction 800°C, temps de résidence 0.50s, ratio massique $H_2O/DB:6.5$. Dans ces conditions la conversion du DB atteint 100% et le rendement du gaz est 93%.
- Le rendement du gaz diminue quand on augmente la température de calcination du catalyseur. Pour les catalyseurs calcinés entre 450-550°C, le rendement est supérieur à 95% cependant ces catalyseurs sont caractérisés par une perte de poids supérieure à 0.9g/h. La température de calcination sélectionnée est de 600°C; la conversion atteint 100%, le rendement est de 93% et la perte de poids est inférieure à 0.7g/h.
- Lorsqu'on utilise la zéolite comme catalyseur de reformage, les conversions des PDB et ODB sont inférieures à 50%. Cette faible activité est à l'absence de sites métalliques responsables de l'ouverture du noyau aromatique.
- La conversion du DB, lors des tests sans catalyseur est de 25%. Ce résultat confirme la nécessité d'un catalyseur approprié pour la destruction du DB.

CHAPITRE 5. CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS

" Je ne suis pas du tout un génie, quelques fois je me sens bête; mais j'aime réfléchir , et je m' efforce de faire ce que je peux faire de mon mieux".

Zhang Yi Mou

5.1 Introduction

Dans le développement d'un nouveau catalyseur, les techniques de caractérisation sont utilisées, d'une part pour une meilleure compréhension du rôle du catalyseur dans une réaction chimique, d'autre part pour étudier les facteurs qui influencent les propriétés physiques et chimiques du catalyseur. Dans le but de rendre le catalyseur mis au point acceptable aux utilisateurs, les chercheurs ont le devoir d'établir une fiche sur la spécification complète du catalyseur. C'est-à-dire au moyen des techniques de caractérisation, déterminer: la composition chimique, les caractéristiques physiques et les propriétés mécaniques du catalyseur.

Il faut dire que ces caractéristiques physico-chimiques sont nombreuses, que les méthodes pour les étudier sont multiples et complexes et que certaines n'ont été véritablement mises au point que très récemment, que les équipements utilisés sont fort coûteux et que l'interprétation des résultats requiert parfois l'intervention de spécialistes. De plus, pour la plupart des catalyseurs, les performances catalytiques ne découlent pas d'une seule caractéristique physico-chimique, mais en impliquent plusieurs qu'il faut pouvoir mesurer et sélectionner. Ces diverses considérations montrent que pour aborder efficacement l'aspect explicatif de la catalyse au travers des propriétés physico-chimiques du catalyseur, il faut pouvoir disposer d'un ensemble de techniques qui ne sont à la portée des budgets que d'un nombre de laboratoires. Le tableau 5.1 illustre certaines propriétés physico-chimiques des catalyseurs et certaines méthodes de mesure.

Dans le cadre de cette recherche, les méthodes de caractérisation suivantes ont été utilisées : le XRD, le M.E.B, le B.E.T, le D.T.A. Les échantillons analysés ont été choisis compte tenu de leurs performances ou contre-performance lors des tests de reformage à la vapeur du naphtalène et du dichlorobenzène. Nous cherchons:

- à déterminer, par la diffraction rayon X (XRD), la cristallinité, la présence de spinelle, et l'évolution de la structure du catalyseur avec la température de calcination.
- à déterminer, par le M.E.B, la dispersion des agents actifs sur le support ; la morphologie du coke déposé sur la surface catalytique.
- d'évaluer, par la méthode B.E.T, l'effet de la température de calcination sur la surface spécifique.

- à déterminer, par le DTA, la stabilité thermique des catalyseurs et d'explorer certaines réactions pouvant se produire pendant la calcination.
- d'identifier, par une analyse élémentaire, les dépôts de métaux (Pb, Cd, Hg,...) et des éléments chlorés sur la surface du catalyseur.

Tableau 5.1 Mesure des propriétés physico-chimiques de catalyseur

Propriétés	Méthodes de mesure
Composition chimique élémentaire	Fluorescence X Spectroscopie d'émission Adsorption atomique Spectrométrie de flamme
La nature et la structure des composés chimiques du catalyseur	Diffraction X Spectrométrie infrarouge Analyse thermo-gravimétrique Analyse thermique différentielle spectroscopie Mossbauer
La texture du catalyseur: texture de support (porosité, aire spécifique, répartition poreuse), état de dispersion des agents actifs	Méthodes BET Porosimétrie Chimisorption Diffraction X Microscopie électronique à balayage Méthodes magnétiques Méthodes chimiques Micro-sonde électronique
La qualité de la surface active	Cinétique de chimisorption Calorimétrie infrarouge

5.2 Etude par Diffraction X

5.2.1 Principe

Le phénomène de diffraction produit par le rayon x sur un cristal est à la base de la détermination de cristallinité d'un matériel. Selon l'équation de Brag:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [5-1]$$

sachant n : ordre de diffraction; λ : la longueur d'ondes des rayons X utilisés et à partir des mesures d'angles de diffraction (θ), on mesure des distances inter-réticulaires de cristaux(d) caractéristiques du matériel analysé.

5.2.2 Préparation d'échantillon

La grosseur des grains dans le cas d'échantillon en poudre a une influence sur la précision des mesures. Pour cela, on doit les pulvériser le plus possible afin d'obtenir des grosseurs inférieures à 325 mailles.

Le porte-échantillon standardisé est en aluminium et comporte un vide de 20 mm de longueur sur 18 mm de hauteur. Après avoir nettoyé les surfaces polies du porte-échantillon de toute trace de graisse possible, on pose celui-ci sur un morceau de vitre plat et lisse. On remplit la partie vide du porte-échantillon de poudre, de façon à retenir la poudre dans la cavité vide.

Après s'être assuré que le porte-échantillon est rempli uniformément, que l'adhésion de la poudre est bonne, on monte le porte-échantillon dans l'appareil.

5.2.3 Sélection des conditions optimum d'acquisition

Les facteurs importants qui influencent l'acquisition en diffraction de cristaux sont les suivants : l'ouverture de l'angle, les fentes de divergence(*divergence slit* DS), la fente réceptrice(*receiving slit* RS), le temps d'acquisition.

Habituellement, et ce dans le but d'améliorer la résolution, les valeurs de l'angle d'ouverture sont comprises entre 3° et 6°.

Lorsque l'angle de diffraction tend vers une grande valeur, l'aire d'irradiation sur la surface de l'échantillon devient petite. Par conséquent, pour augmenter les intensités de diffraction, la mesure avec un angle important est obtenue par élargissement de la largeur de la fente de divergence qui entraîne une augmentation de l'aire d'irradiation. D'une façon générale, pour l'analyse qualitative, on choisit $DS = 1^\circ$.

La fente réceptrice détermine la résolution par la géométrie des lignes diffractées. L'étroitesse de la fente améliore la résolution mais diminue l'intensité. Il est à noter que l'augmentation de la largeur de la fente au-dessus de 1 mm affecte la précision des mesures.

Lorsque le temps augmente, l'acquisition du spectre devient graduellement moins fluctué mais, par contre, elle se fait plus longtemps; en résumé, l'augmentation du temps retarde l'acquisition et ne change pas le profil de diffraction. Le rapport signal/bruit est amélioré.

Les principales conditions d'acquisition sélectionnées sont les suivantes : anticathode de cuivre ; le filtre de nickel ; la tension du tube (40KV), l'intensité du tube (30 mA) ; la pente de divergence(1°) ; fente réceptrice(0.3 mm) ; obtention du spectre par balayage continu avec une vitesse de $6^\circ/\text{min}$.

5.2.4 Identification des phases

On a entrepris l'étude par diffraction rayon X des échantillons suivants : le support de l'alumine ; le nickel imprégné sur l'alumine et calciné à températures différentes (500, 600, et 750°C) ; le nickel imprégné sur l'alumine modifié par l'oxyde de magnésium(MgO) et l'oxyde de titane (TiO_2).

La figure 5.1 montre les diagrammes de diffraction X du catalyseur calciné à 500, 600, et 750°C . A 500°C , les raies [440], [511], [311] et [220] sont attribuables à l'alumine, tandis que la raie [400] représente l'oxyde de nickel (NiO). A 600°C , on observe l'apparition de la raie [422], cependant la faible intensité de la raie n'a pas permis l'identification de la phase associée. A 750°C , l'intensité de la raie [422] augmente. Cette raie a été identifiée comme une phase spinelle(NiAl_2O_4). En résumé, quand la température de calcination augmente, l'intensité des pics associés à l'oxyde de nickel (NiO) diminue, par contre l'intensité de pics de spinelle augmente.

Une corrélation peut être établie entre les phases identifiées et l'activité catalytique. Plus l'intensité de NiO est forte, plus l'activité catalytique est élevée.

La figure 5.2 montre les diagrammes de diffraction du support d'alumine, du nickel imprégné sur l'alumine modifié par l'oxyde de titane. Le traitement du support d'alumine par l'oxyde de titane présente une structure mal cristallisée ; les raies attribuables à l'alumine diminuent considérablement. L'interprétation de la perte de cristallinité que l'on pourrait imaginer dans ce cas serait essentiellement la formation d'une structure amorphe [Wei Zhao Bin, 1991] suite à l'empoisonnement de l'alumine par le titane.

Pour suivre l'évolution de la phase spinelle $MgAl_2O_4$, le mélange alumine et oxyde de magnésium a été calciné respectivement à 400, 500, 600, 650 et 750°C. On observe sur la figure 5.3 que le mélange traité à 750°C présente une structure bien cristallisée. Les raies [422], [331] et [620] sont associées à la présence de spinel ($MgAl_2O_4$). La présence de spinel explique l'amélioration de la résistance mécanique du catalyseur.

3. Etude de surface spécifique

3.1 Principe

Le principe de la mesure de surface spécifique est basé sur l'adsorption de l'azote sur l'échantillon. Quand la pression relative de l'azote varie entre 0.02-0.9, on fait passer un mélange d'azote et d'hélium sur l'échantillon à mesurer. A la température d'azote liquide, une absorption physique de l'azote sur l'échantillon se produit. Au moyen d'un détecteur à conductivité thermique, on mesure à chaque pression relative d'azote, le volume correspondant des molécules absorbées. On utilise ensuite l'équation de BET pour calculer la surface spécifique.

$$S_g = \frac{V_m \left(\zeta_m NA / 22.4 \times 10^3 \right) \times 10^{-22}}{\omega} \quad [5-2]$$

Dans l'équation ci-haut,

S_g : surface spécifique de l'échantillon (m^2/g)

V_m : volume des molécules absorbées sur la surface de l'échantillon

NA: nombre d'Avogadro

ω : poids de l'échantillon(g)

ζ_m surface occupée par les molécules absorbées sur l'échantillon(m²)

5.3.2 Résultats

On a mesuré les surfaces spécifiques des échantillons suivants : γ -alumina, γ -alumina traité à 800°C, le catalyseur BD-30 avant et après réaction, l'alumine modifié par les oxydes de magnésium, lanthane et titane. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 Résultats de mesure de surface spécifique

Echantillon	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ calciné à 800°C	Al ₂ O ₃ + MgO 800°C	Al ₂ O ₃ + TiO ₂ 800°C	Al ₂ O ₃ + La ₂ O ₃ 800°C	Ni sur Al ₂ O ₃ non traité	BD-30 Frais	BD-30 après réaction	BD-30 régénéré
Surface spécifique (m ² /g)	81.8	58	72.8	69.7	67.9	54	67.7	55.6	66.4

Pour l'alumine calcinée à 800°C, on observe une diminution(28%) de la surface spécifique. Cette diminution peut être liée à la transformation de la structure de l'alumine, le passage de γ - Al₂O₃ à θ - Al₂O₃, provoqué par la température de calcination. Cette observation concorde avec celle mentionnée dans l'étude bibliographique [Chan et coll., 1984].

Après avoir modifié l'alumine par les oxydes MgO, TiO₂, La₂O₃, on observe une augmentation de la surface spécifique respectivement de 20, 17 et 15% comparativement à l'alumine traité à 800°C. Cette amélioration peut être liée à la formation de la structure spinelle dans le cas de l'oxyde de magnésium, qui empêche la transformation l'alumine.

Le catalyseur Ni imprégné sur un support stabilisé(BD-30) montre une plus grande surface spécifique(67.7 m²/g) par rapport au catalyseur sur un support non stabilisé(54 m²/g). Ces résultats montrent l'importance de la stabilisation du support dans la conservation de la surface spécifique.

Pour évaluer l'effet du dépôt de coke sur la désactivation , on a mesuré la surface spécifique du catalyseur BD-30 après 60 heures de réaction ; le résultat indique une diminution

de surface spécifique (de l'ordre de 18%) par rapport au catalyseur frais. Cette observation est significative pour l'exploration de perte de vie du catalyseur par dépôt de coke.

5.4 Etude par TG et DTA

5.4.1 Principe

L'analyse thermogravimétrique(TG) consiste à une pesée continue de substances participant à une réaction donnée avec une variation linéaire de la température de ces substances en fonction du temps.

Dans l'analyse thermique différentielle(DTA), l'échantillon de référence inerte, est pratiquement à la même température que le four ; au contraire, l'échantillon étudié, placé dans les mêmes conditions, manifeste des écarts de température par rapport à l'échantillon de référence chaque fois qu'il est le siège d'une transformation endothermique (vaporisation, décomposition) ou exothermique (changement de phase, brûlage de coke).

La différence de température, de l'échantillon étudié(T_s) et celle de l'échantillon de référence(T_r), est notée par :

$$\Delta T = T_s - T_r,$$

lorsque $\Delta T > 0$, la réaction est exothermique

et lorsque $\Delta T < 0$, la réaction est endothermique

5.4.2 Principaux facteurs influençant la forme de thermogramme

Avant d'aborder l'analyse des échantillons à étudier, il est nécessaire d'insister sur la parfaite reproductibilité des expériences de thermogravimétrie. Il est donc sans intérêt de publier un thermogramme isolé, sans préciser les conditions de son obtention.

Les facteurs pouvant modifier la forme des thermogrammes sont nombreux, à savoir, le débit du courant gazeux dans lequel s'effectue la réaction ; la nature de l'atmosphère d'analyse, la forme du creuset, l'état de la matière(poudre ou cristal), la masse et la taille de particules de l'échantillon à étudier et la vitesse de chauffage.

Parmi ces facteurs les plus importants sont :

- la vitesse de chauffage affecte le taux de décomposition et la température de l'échantillon. Quand il s'agit d'une réaction exothermique, si la vitesse de chauffage est lente, le taux de décomposition augmente et la température de l'échantillon devient supérieure à celle du four ; conséquemment la stabilité thermique du système est détruite. D'une manière générale, la vitesse de chauffage varie entre 5 à 25°C/min.
- la nature de l'atmosphère d'analyse : la différence des gaz utilisés(oxygène, azote, dioxyde de carbone) se marquera nécessairement sur le thermogramme correspondant. A titre d'exemple, pour une masse d'échantillon et une vitesse de chauffage constantes, la réaction de coke est exothermique en présence de l'oxygène et elle est endothermique en présence de l'azote.
- influence de la masse de l'échantillon : la durée de réaction croît avec la masse de l'échantillon et il en est de même de la vitesse initiale de la décomposition.
- la taille de particule affecte la diffusion des produits gazeux. Plus la taille est grande, plus le temps de diffusion augmente ; on observe un gradient de température à travers la particule ; parfois il en résulte un déplacement ou disparition des thermogrammes.

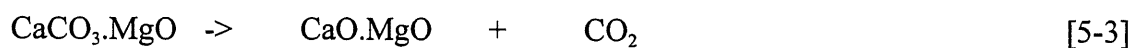
5.4.3 Résultats

Les analyses par TG et DTA ont été réalisées au moyen de l'appareillage dont les parties principales sont présentées en annexe.

Les conditions opératoires sélectionnées durant ces analyses sont les suivantes : vitesse de chauffage, 10°C/min ; la masse de l'échantillon, 25-27 mg ; débit d'air, 100 cc/min ; taille de particule, 200 mesh ; masse de l'échantillon de référence, 25-27 mg.

Les figures 5.6 à 5.9 montrent la perte de poids des catalyseurs (dolomite, zéolite, GB-98 et BD-30) en fonction de la température de traitement.

La dolomite perd 45% de son poids original ; ce qui démontre une faible stabilité thermique. Cette perte de poids s'accroît à partir de 700°C, température à laquelle commence la décomposition de la dolomite.



Cette observation converge avec l'étude de Richer [1978] sur la décomposition de la dolomite en fonction de la température.

Pour la zéolite, la perte de poids est de 20%. L'interprétation de la perte de poids que l'on pourrait imaginer dans ce cas serait essentiellement la déshydratation de la structure de la zéolite entre 100 et 400°C. Cette perte d'eau provoque principalement la diminution de groupes hydroxyles et sites acides responsables du reformage. Cette hypothèse serait l'explication raisonnable de la faible activité de la zéolite lors des tests de reformage.

La perte de poids (10%) du catalyseur GB-98 se produit dans la zone de température entre 600 et 700°C ; on pourrait relier cette perte à la vaporisation de l'oxyde de cobalt contenu dans le catalyseur.

Le catalyseur BD-30 démontre une stabilité thermique supérieure aux catalyseurs cités hauts. La perte en poids est inférieure à 5% et la courbe de DTA n'indique aucune transformation possible de la structure du catalyseur.

Les figures 5.9 à 5.12 montrent l'effet du traitement de l'alumine par les oxydes de magnésium, titane et lanthane. On observe sur la figure 5.9, la présence des pics exothermiques entre 750 et 900°C. Ces pics sont liés à une modification partielle de la structure de l'alumine, c'est-à-dire le passage de la phase γ - Al_2O_3 à la phase θ - Al_2O_3 .

Après traitement de l'alumine par La_2O_3 (fig.5.10), on observe un déplacement des pics vers la zone de température entre 600 et 700°C. Ceci peut être lié à l'incorporation de l'oxyde de lanthane dans la structure de l'alumine.

Le traitement de l'alumine par l'oxyde de titane fait disparaître tous les pics attribués au changement de la structure de l'alumine (fig.5.11); on pourrait s'imaginer que l'incorporation de titane sur l'alumine provoque une structure amorphe mal cristallisée.

La figure 5.12(thermogramme de MgO /alumine) montre l'apparition dans deux zones. La zone A(650-700°C) peut être attribuée à l'interaction entre l'oxyde de magnésium et l'alumine. La zone B(950-1000°C) est liée à la formation de la phase spinelle (MgAl_2O_4).

5.5 Etude au M.E.B

5.5.1 Principe

La figure A.7 (annexe7) donne un schéma de principe du microscope électronique à balayage qui comprend les éléments essentiels suivants : la production de la sonde ; le système de balayage ; l'échantillon ; la formation électronique de l'image et le traitement de l'image.

Les électrons sont produits par un canon à électrons et accélérés par une tension V_0 de quelques dizaines de Kev ; on obtient ainsi un faisceau dont la propagation nécessite un vide de l'ordre de 10^{-5} torr. Le canon produit une première focalisation des électrons, la première lentille d'un condenseur double magnétique forme une image très réduite ; cette image est transférée sur l'objet par la seconde lentille.

L'image est formée par la position en X et Y de la sonde qui balaye l'échantillon et les intensités mesurées par chaque détecteur qui mesure l'interaction électron-échantillon. Les informations provenant des détecteurs sont converties en intensité lumineuse sur l'écran de visualisation.

5.5.2 Préparation d'échantillon

La préparation d'échantillon comporte deux phases : la fixation de l'échantillon sur le support et la métallisation.

Les échantillons analysés étant sous forme de pastille, les étapes suivantes ont été suivies pour leur fixation :

- nettoyer à l'alcool le support de l'échantillon ;
- fixer la pastille sur le support ;
- utiliser la peinture d'argent pour assurer un lien électronique entre l'échantillon et le support
- sécher l'échantillon préparé pendant 20 heures dans un dessiccateur.

La métallisation consiste au revêtement de l'échantillon préparé par une couche de matériel ayant un coefficient d'émission des électrons secondaires plus important. Parmi ces matériaux, on peut citer l'or, le palladium, le carbone, le chrome, l'aluminium.

5.5.3 Résultats

On a entrepris l'étude au M.E.B des échantillons suivants : l'alumine ; le nickel imprégné sur le support stabilisé par les oxydes de magnésium, lanthanum ; le catalyseur BD-30 avant et après réaction du reformage à la vapeur du dichlorobenzène ; et la dolomite.

La figure 5.13 montre la morphologie de la surface de l'alumine ; on observe que la surface est couverte de granulats repartis de manière relativement homogène.

La morphologie de la surface du nickel imprégné sur l'alumine stabilisé par l'oxyde de magnésium(fig.5.14) est homogène ; il y a cependant la présence des agglomérats qui sont dus à l'effet de charge.

Quand on modifie l'alumine par l'oxyde de lanthanum, il n'y a pas un grand changement sur la morphologie de la surface catalytique(fig.5.15). Lorsqu'on modifie l'alumine par l'oxyde de titane, on observe des grosses particules sur la surface du catalyseur(fig.5.16). Une interprétation probable de mauvaise dispersion serait la decristallisation de l'alumine provoquée par l'incorporation de l'oxyde de lanthanum. L'étude par XRD de cet échantillon a montré aussi la perte de cristallinité de cet échantillon.

La répartition de Ni, La, Mg sur la surface du catalyseur BD-30 est indiquée sur la figure 5.17. On observe une répartition homogène de tous les éléments imprégnés sur le support. Ce résultat montre que la méthode, utilisée pour la préparation des catalyseurs, permet une bonne dispersion des agents actifs sur la surface du catalyseur.

Les figures 5.18 montrent le spectre de l'analyse élémentaire du catalyseur après réaction du reformage à la vapeur de DB. On peut noter qu'aucun pic sur le microgramme(fig.5.18) n'est attribuable à la présence du chlore; ceci prouve que la stabilisation de l'alumine empêche l'attaque de chlore sur les sites acides du catalyseur La présence de structures filamenteuses est mise en évidence sur la surface du catalyseur désactivé (fig. 5.17). La structure filamenteuse serait le carbone déposé sur la surface du catalyseur [Figueredo et coll., 1989]..

La figure 5.19 montre la morphologie de la surface de la dolomite. La présence des creux qu'on observe sur la figure 5.19 est due à la décomposition de la structure de la dolomite traitée à une température supérieure à 700°C.

La figure 5.20 montre la comparaison entre les catalyseurs $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgOLa}_2\text{O}_3$ et $\text{NiCr}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgOLa}_2\text{O}_3$ après reformage de PDB. On observe la présence d'un pic Ni-Cl sur le catalyseur ne contenant pas le chlore.

5.6 Conclusion

Les résultats obtenus à partir des analyses par XRD, BET, DTA, et MEB nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

- Le spinel NiAl_2O_4 n'est obtenu qu'à haute température de calcination. Les catalyseurs calcinés entre 450 et 600°C montrent deux phases: la première(NiO) tend , avec la calcination, à rentrer dans le reseau du spinel; la deuxième est liée à l'alumine.
- Le traitement thermique de l'alumine par MgO présente une structure bien cristallisée; le spinel MgAl_2O_4 est observé à partir de 750°C.
- Le traitement de l'alumine par l'oxyde de titane provoque une dé-cristallisation de l'alumine.
- Le catalyseur mis au point durant cette recherche présente une bonne stabilité thermique par rapport à la dolomite, à la zéolite et au catalyseur commercial GB-98.
- La repartition des Ni, Mg, La, Cr sur la surface catalytique est homogène.
- Le catalyseur utilisé lors du reformage à la vapeur de DB n'a pas été attaqué par le chlore ou le HCl.

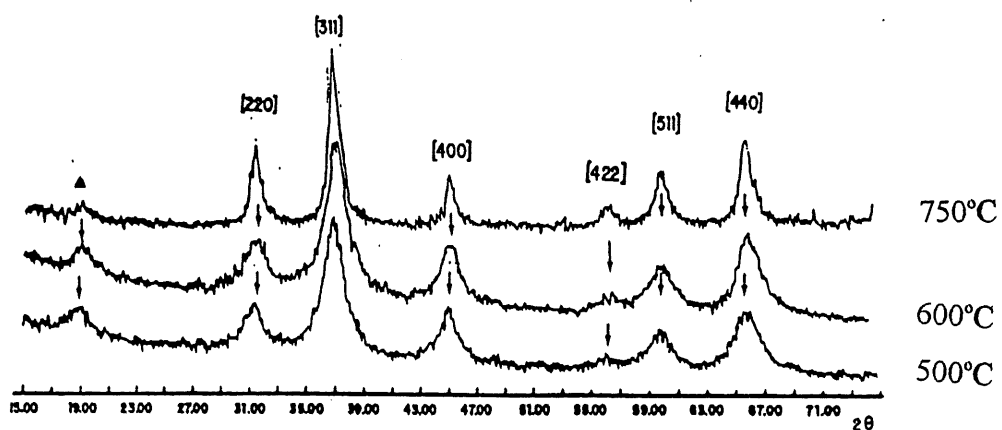


Figure 5.1 Evolution de la structure $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec la température de calcination

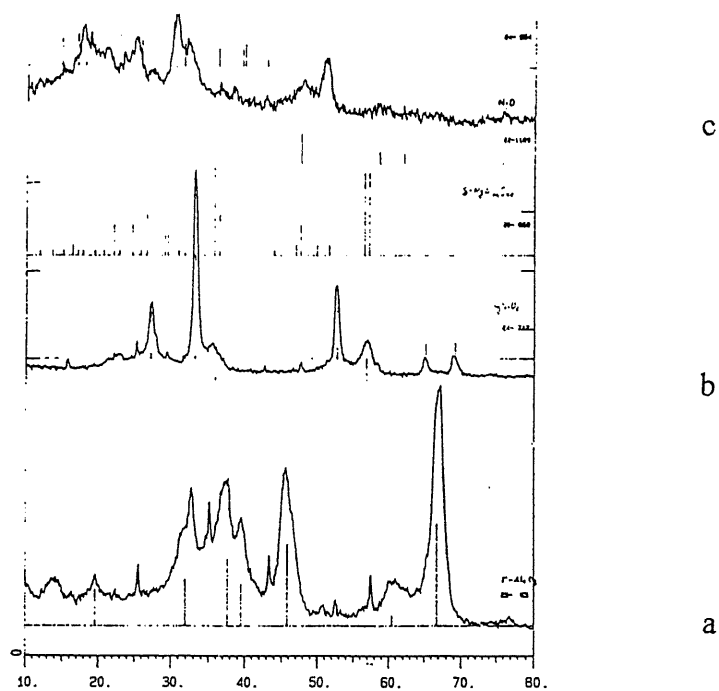


Figure 5.2 Spectres de diffraction: a) Al_2O_3 ; b) $\text{Ni}/\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$; c) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3.\text{TiO}_2$

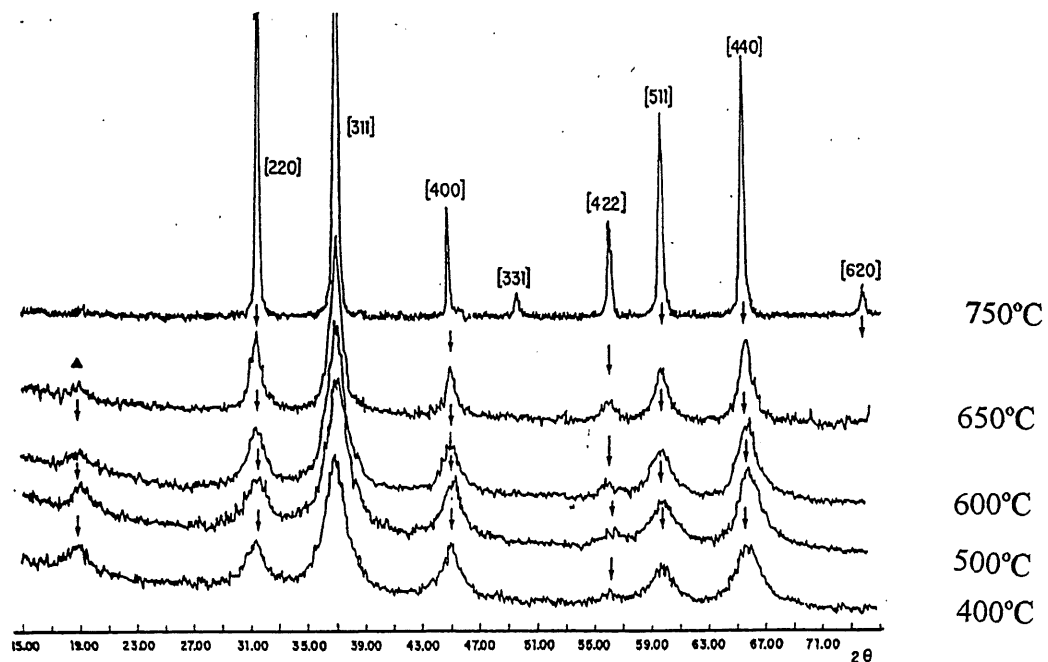


Figure 5.3 Evolution de la structure de MgAl_2O_4 avec la température de calcination

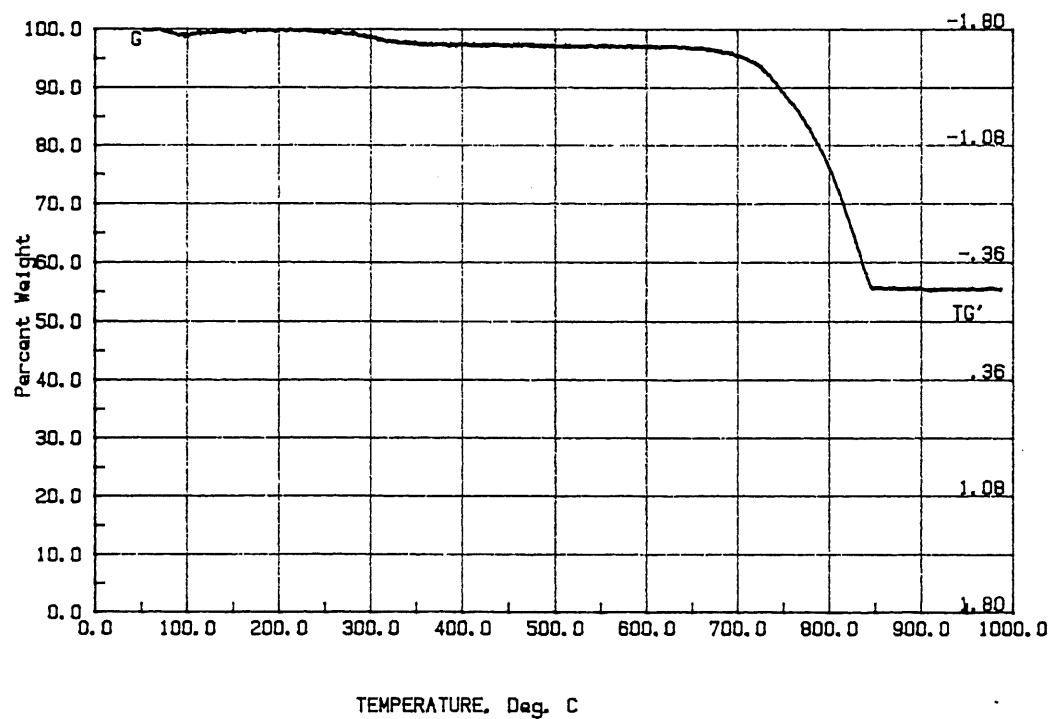


Figure 5.4 Dolomite: a) Perte de poids et b) transformation avec la calcination

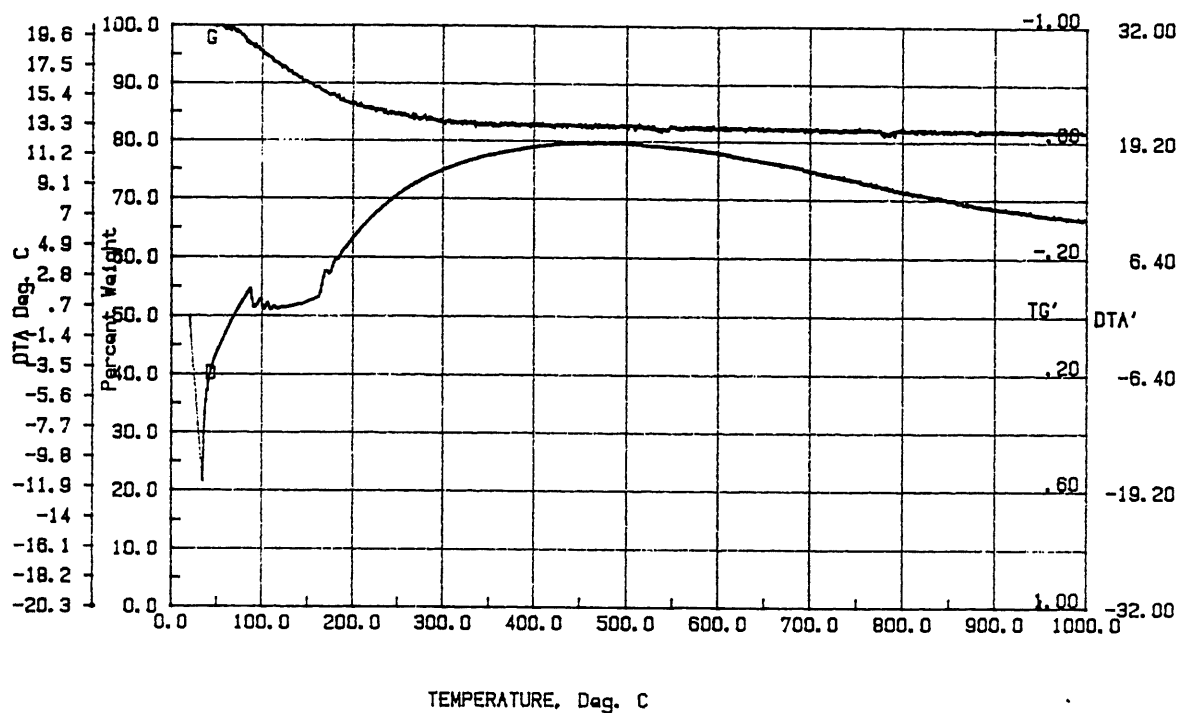


Figure 5.5 Zéolite: Perte de poids et transformation avec la calcination

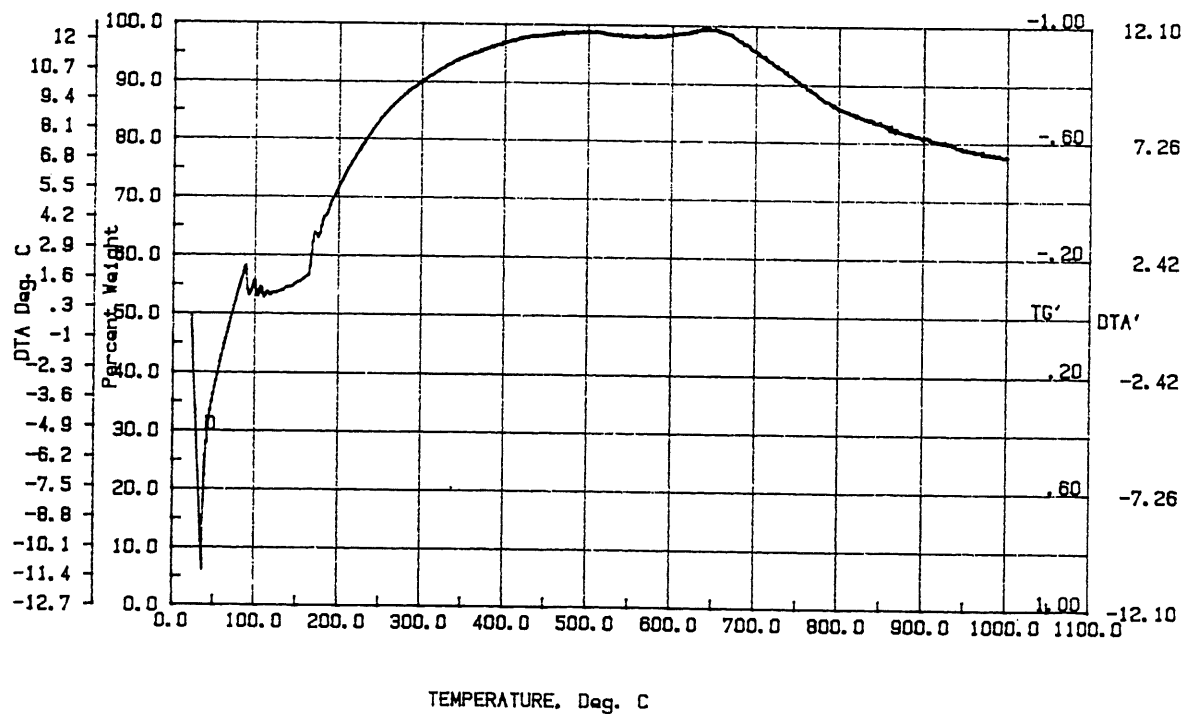


Figure 5.6 GB-98: Perte de poids et transformation avec la calcination

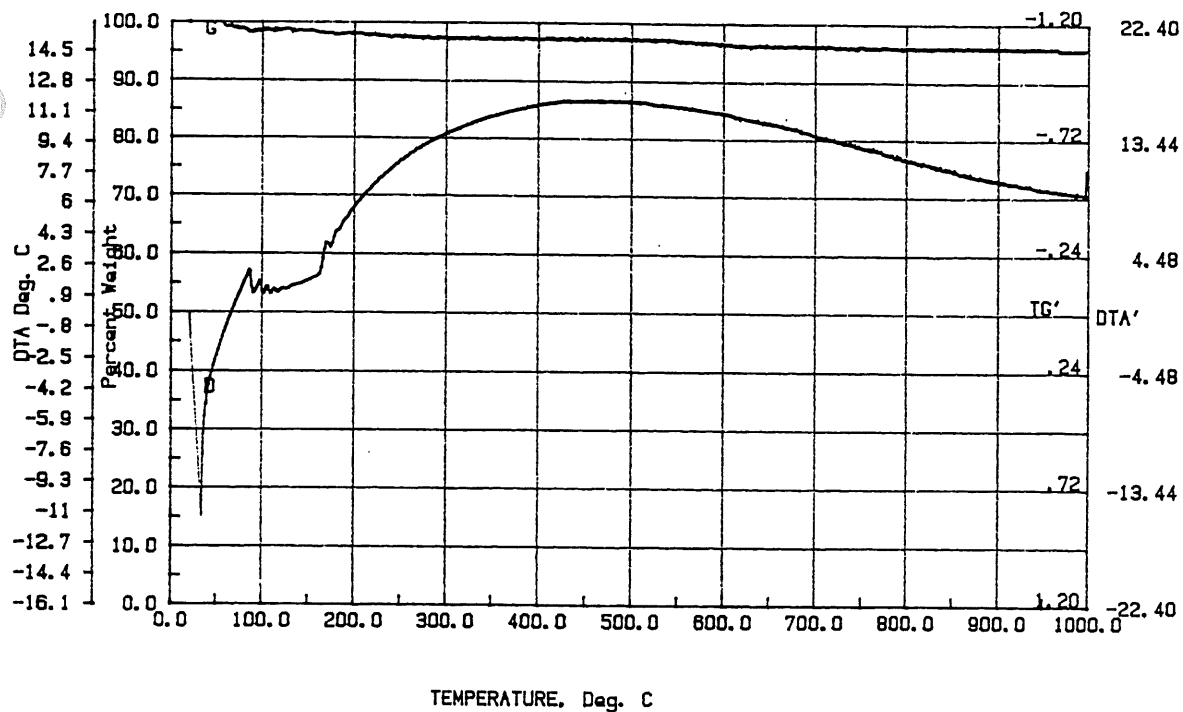


Figure 5.7 BD-30: Perte de poids et transformation avec la calcination

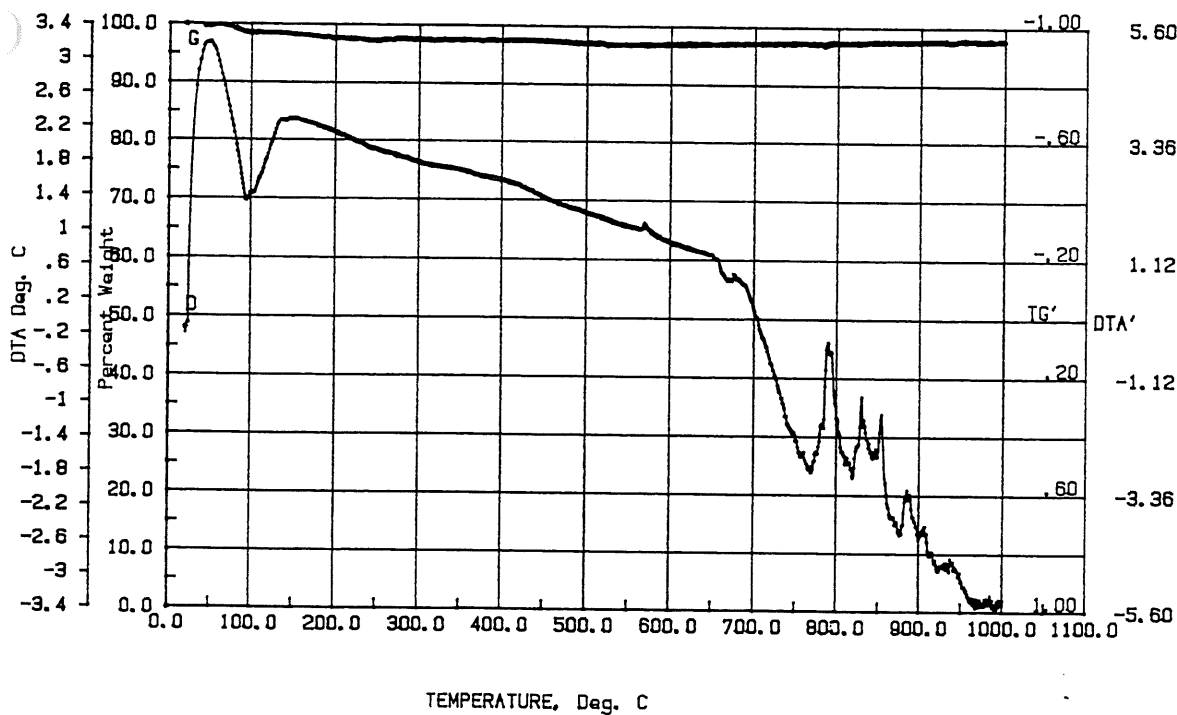


Figure 5.8 Al_2O_3 : Transformation avec la calcination

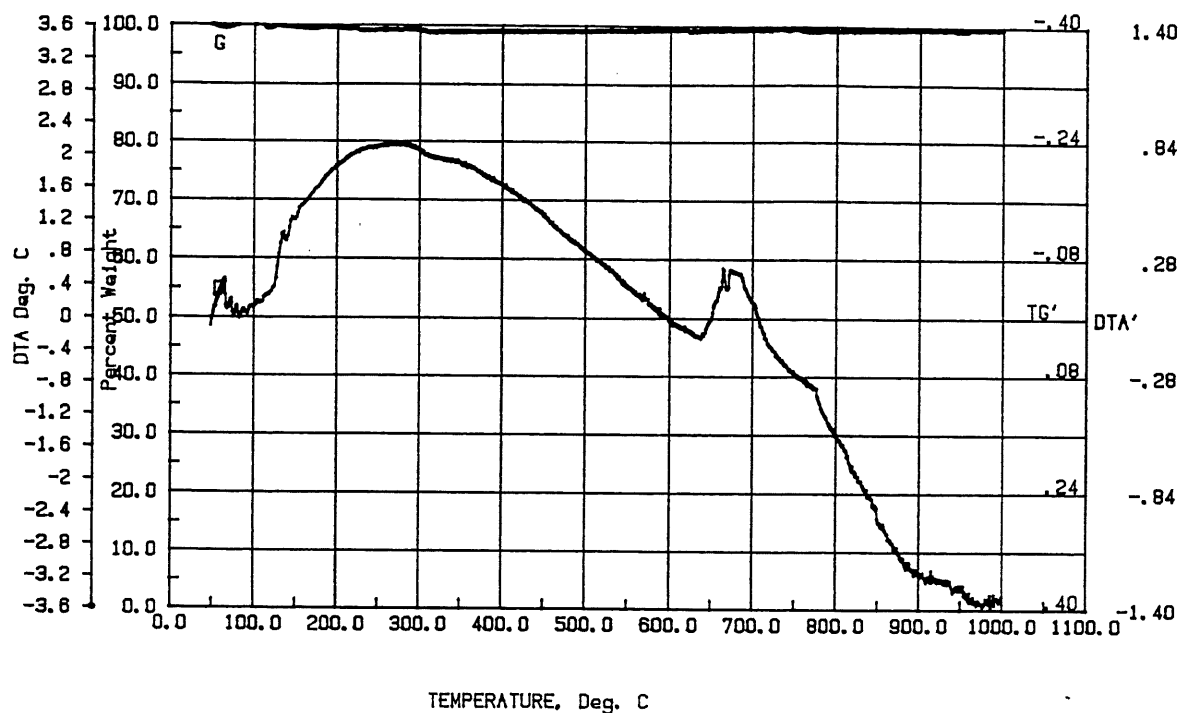


Figure 5.9 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$: Transformation avec la calcination

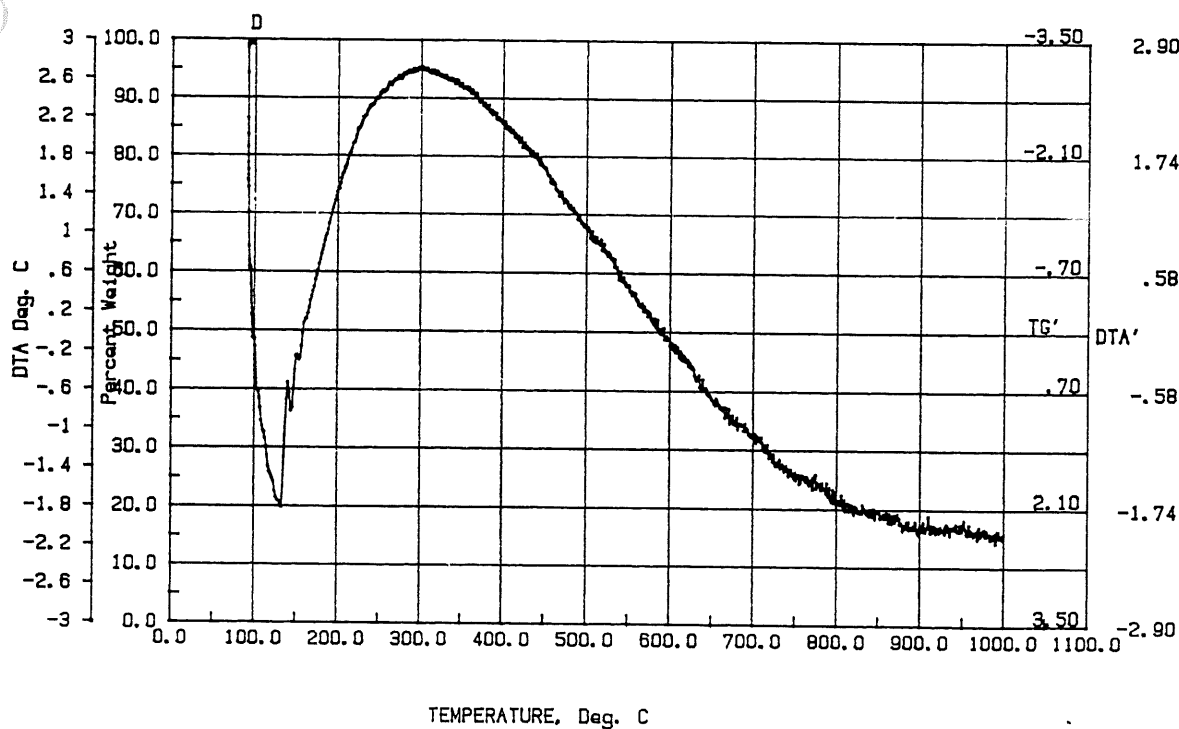


Figure 5.10 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$: Thermogramme DTA et TG

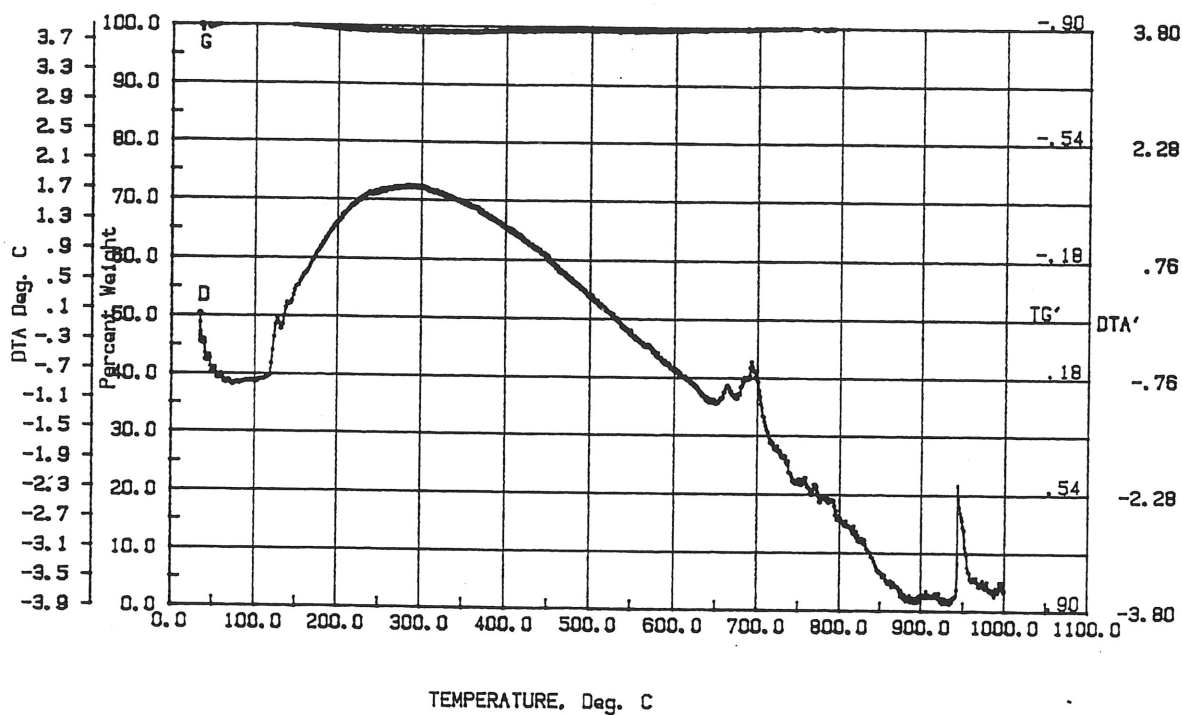


Figure 5.11 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$: Thermogramme DTA et TG

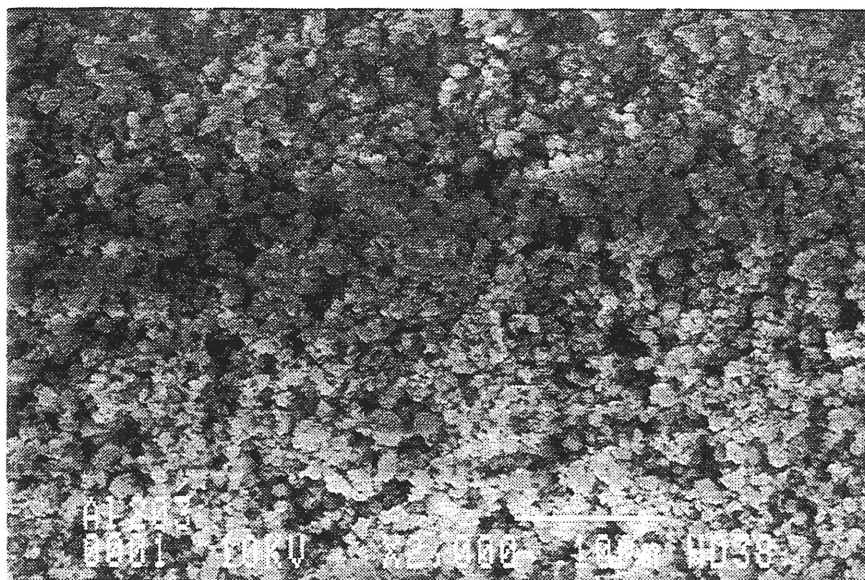


Figure 5.12 Morphologie de la surface de Al_2O_3

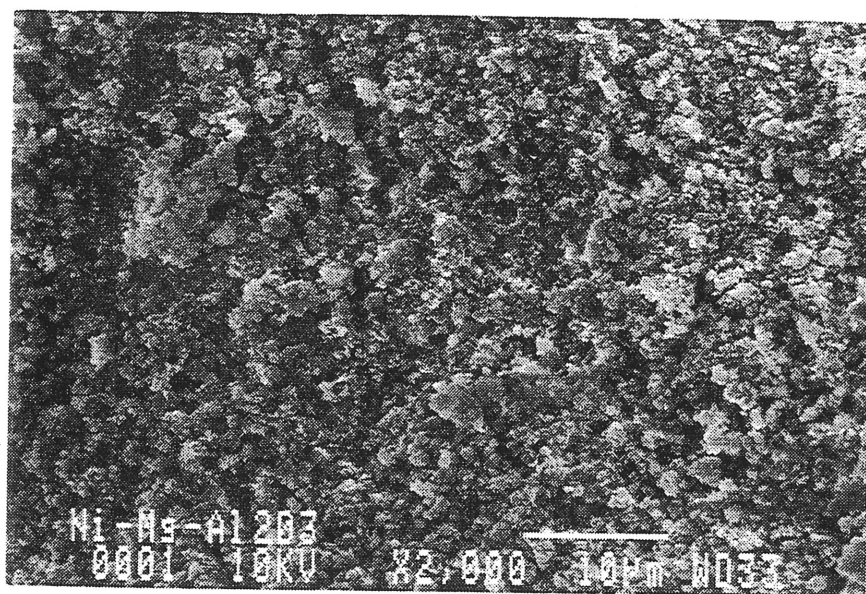


Figure 5.13 Ni/Al₂O₃.MgO: Morphologie de la surface

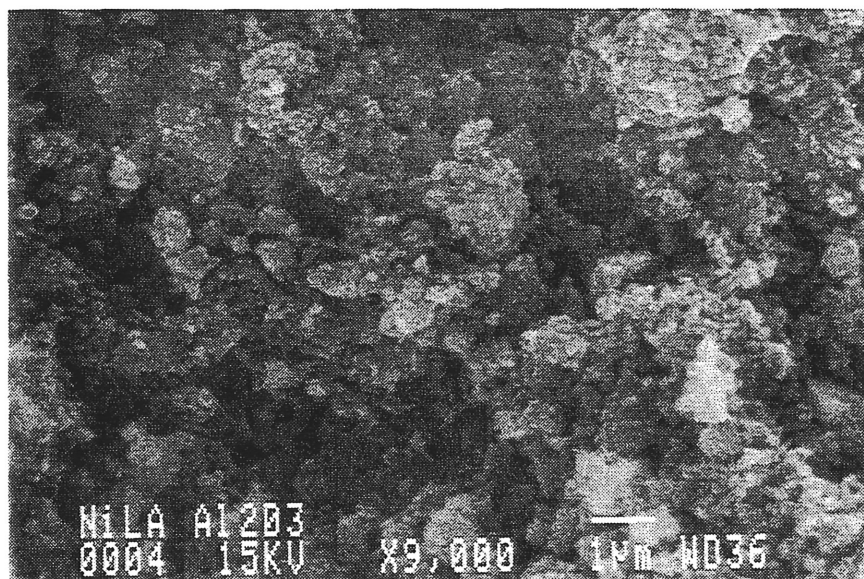


Figure 5.14 Ni/Al₂O₃.La₂O₃: Morphologie de la surface

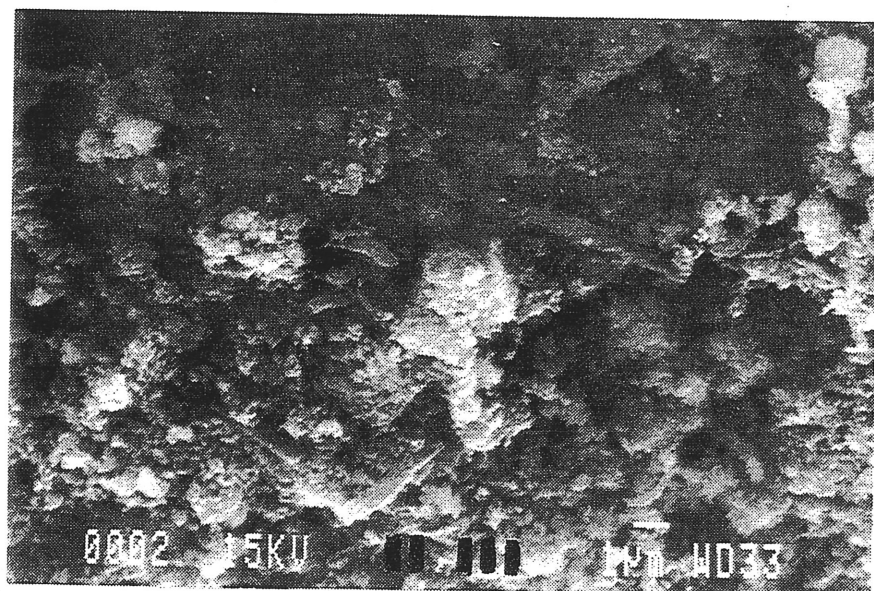


Figure 5.15 Ni/Al₂O₃.TiO₂: morphologie de la surface

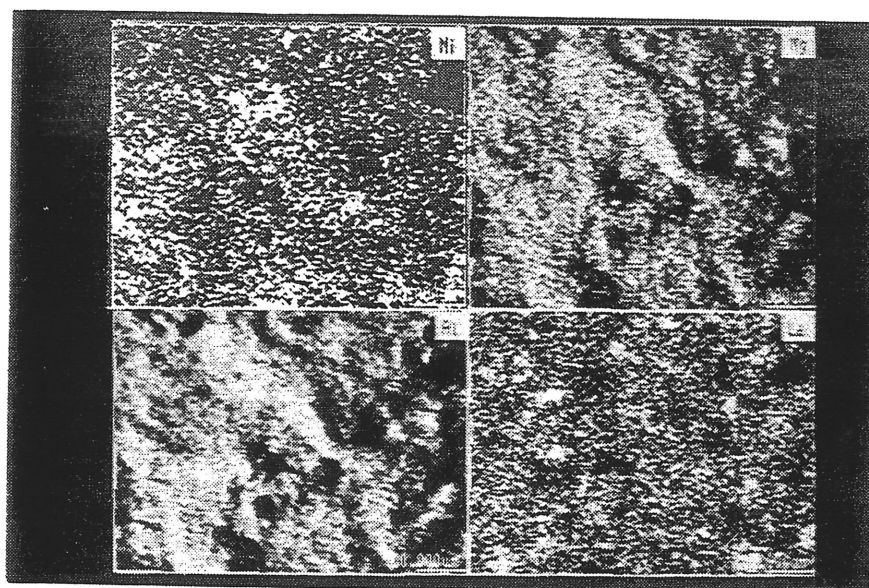


Figure 5.16 Repartition de Ni, La, Mg sur la surface du catalyseur

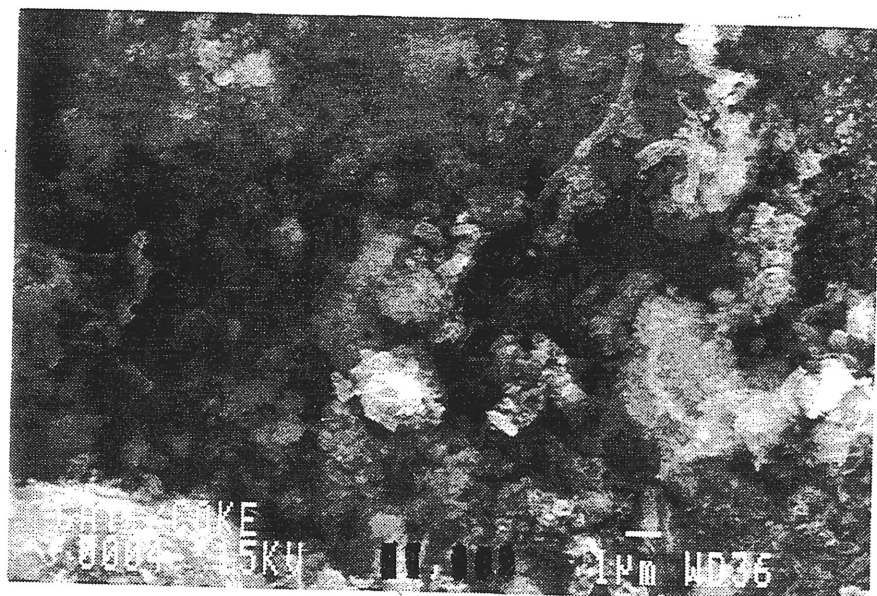
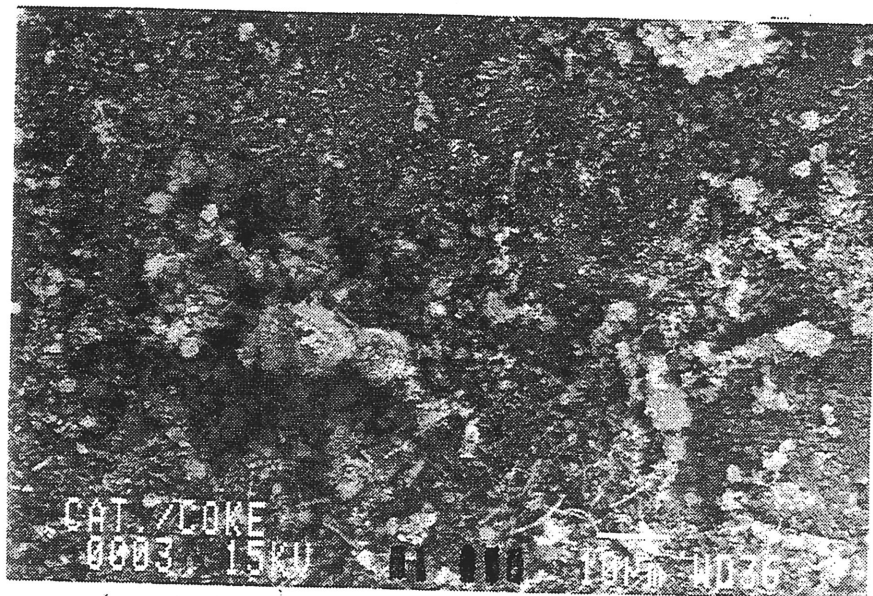


Figure 5.17 Morphologie du coke sur la surface du catalyseur

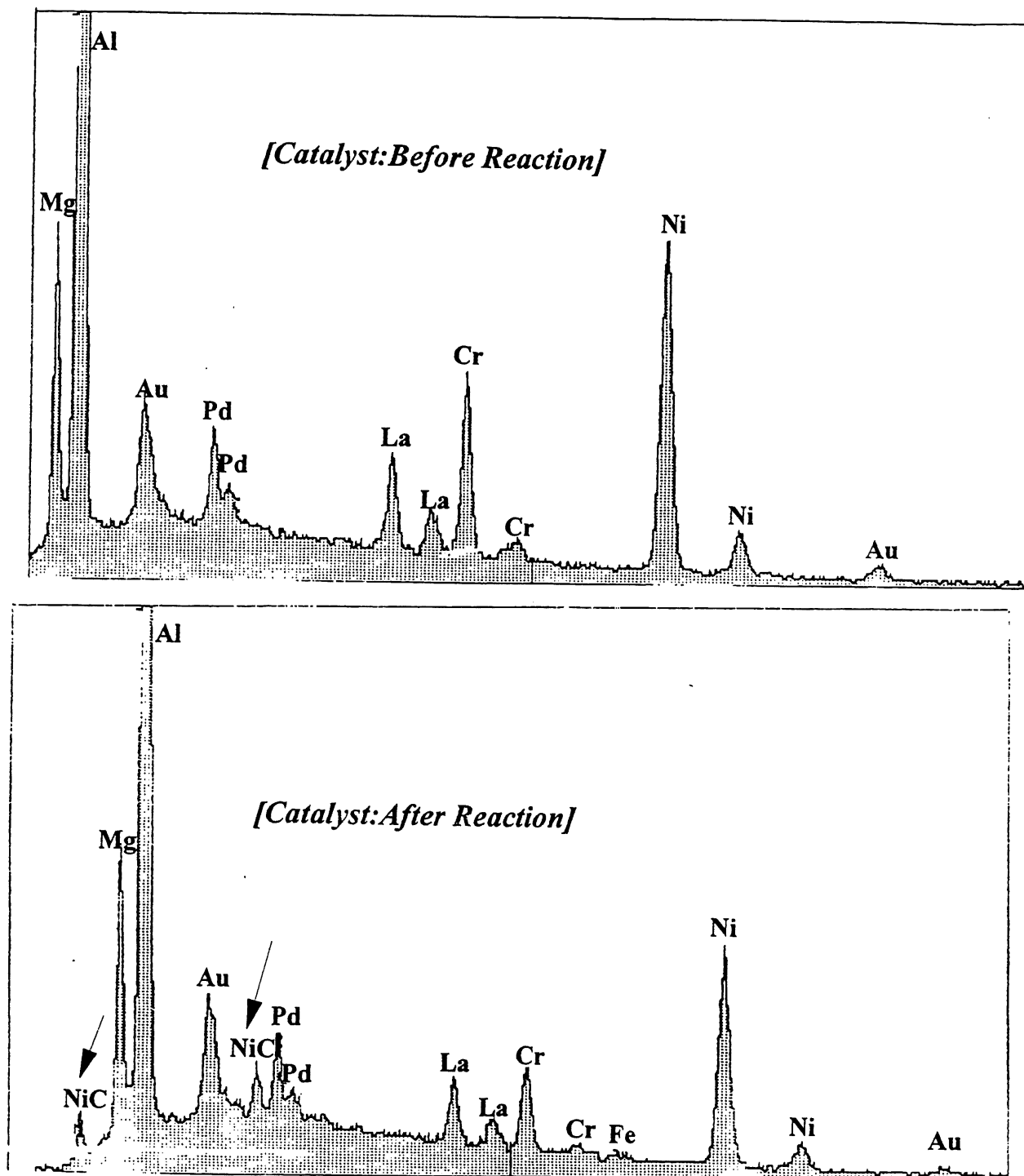


Figure 5.18 Microgrammes du catalyseur $\text{Ni.Cr/Al}_2\text{O}_3.\text{MgO.La}_2\text{O}_3$
a) catalyseur frais ; b) après réaction du reformage de DB

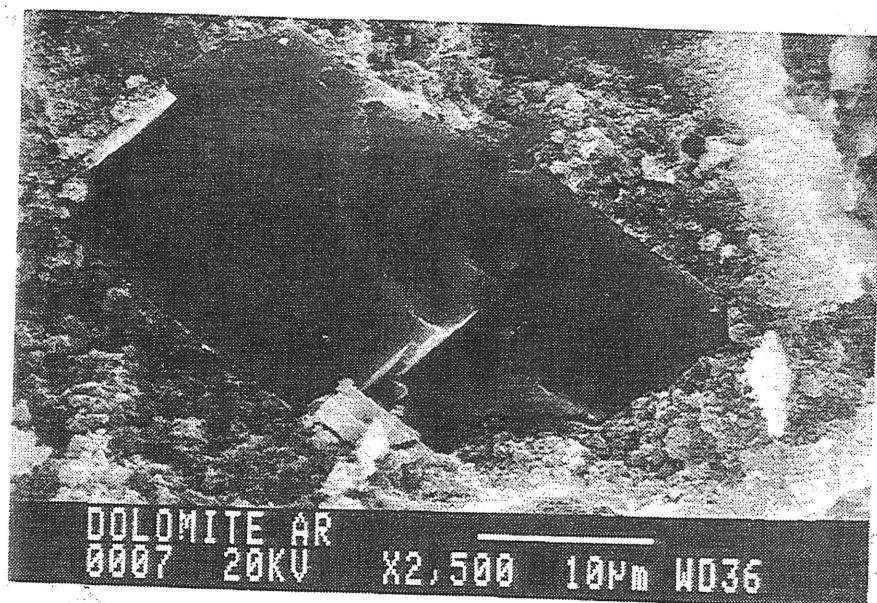
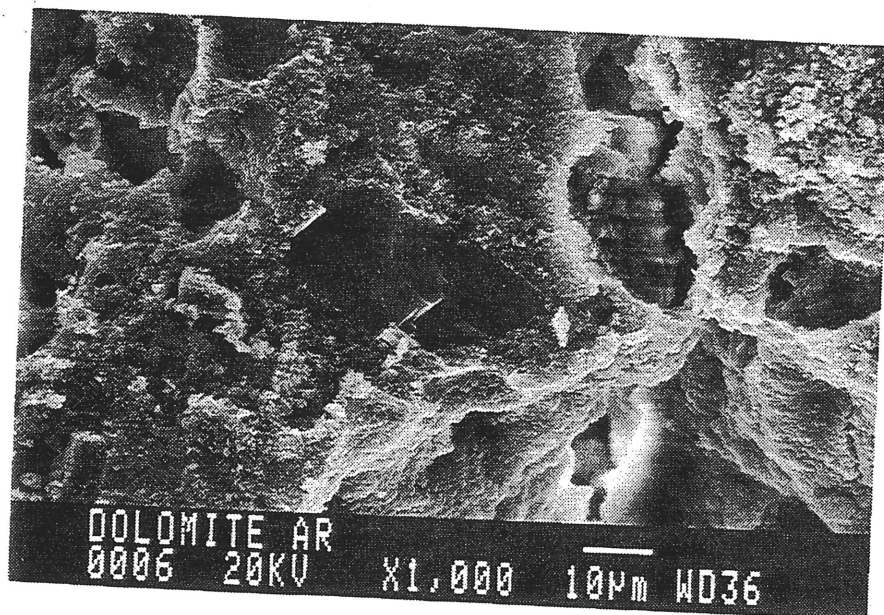


Figure 5.19 Morphologie de la dolomite après réaction

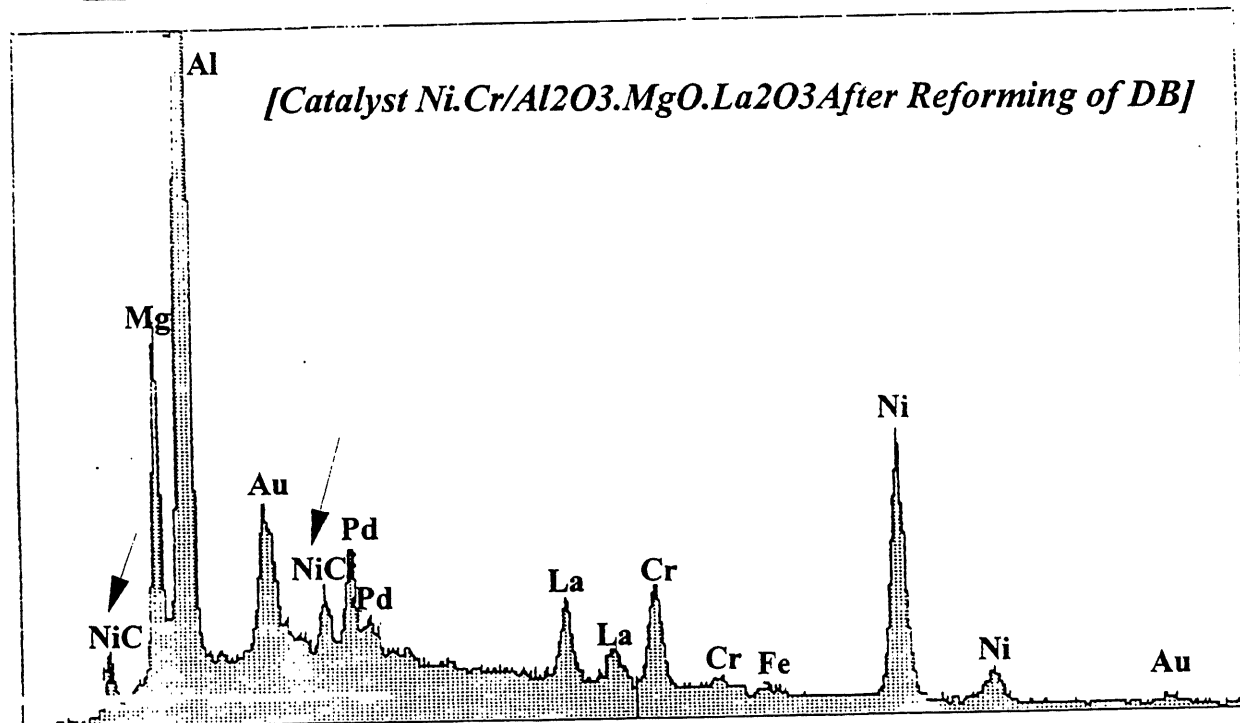
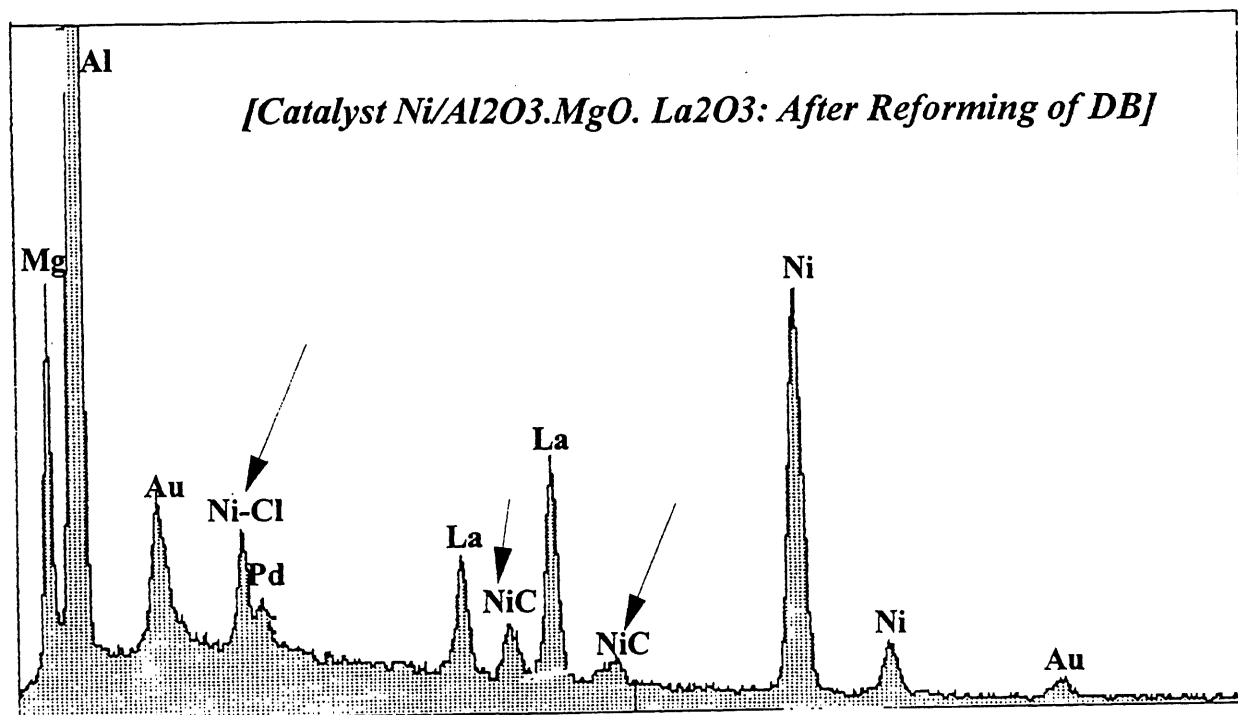


Figure 5.20: Catalyseurs NiAl₂O₃MgOLa₂O₃ et Ni.Cr/Al₂O₃La₂O₃.MgO après Reformage du DB

CHAPITRE 6. APPLICATION DU CATALYSEUR MIS AU POINT POUR L'ÉTUDE DE REFORMAGE DES GAZ ISSUS DE LA GAZÉFICATION DE LA BIOMASSE

"Une théorie est intéressante dans la mesure où l'on perçoit d'une part ses fondements , et d'autre part ses applications".

Perret(1874-1954)

6.1 La gazéification: une vision générale

La gazéification de la biomasse permet de produire différents types de gaz qui sont généralement classés en trois catégories selon leur pouvoir calorifique [Boudeldja et coll., 1994]. On distingue le gaz pauvre (3.5 à 7 MJ/m^3), le gaz à pouvoir calorifique moyen (9 à 15 MJ/m^3) et le gaz à haut pouvoir calorifique (20 - 36 MJ/m^3). Cette différence est due surtout à l'apport des différents agents de gazéification utilisés lors du procédé.

La gazéification à l'air est le procédé le plus couramment utilisé, étant donné sa simplicité, son coût minimal et sa fiabilité; cependant ce procédé génère un gaz pauvre caractérisé par un bas pouvoir calorifique dû à la présence d'azote (environ 50% de la composition totale du gaz produit).

La gazéification à l'oxygène permet d'obtenir un gaz à moyen pouvoir calorifique, appelé également gaz de synthèse. Ce gaz peut être utilisé pour la synthèse du méthanol, d'hydrocarbures (Fischer-Tropsch), ou de l'ammoniac. Ce mode d'opération est limité par le coût de production de l'oxygène, ainsi que les difficultés causées par les températures élevées (supérieures à 800°C) atteintes dans le réacteur [Reed, 1981]. Par ailleurs la présence de l'oxygène favorise la formation de PCDF durant la combustion [Song et coll., 1992].

La gazéification avec l'addition d'hydrogène est un procédé en développement et vise la production d'un gaz à haut pouvoir calorifique. Ce gaz est produit par méthanisation à partir du gaz à moyen pouvoir calorifique ou directement par la gazéification du bois avec l'hydrogène.

Il faut noter aussi que de la vapeur d'eau est injectée dans plusieurs procédés de gazéification pour favoriser la gazéification du résidu carboné ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$).

En comparaison avec la combustion, le procédé de gazéification est caractérisé par les avantages et limites suivantes:

- la gazéification permet de produire un gaz combustible qu'on peut stocker et transporter à des distances moyennes (quelques km), plutôt qu'une génération instantanée et locale de chaleur.
- l'effort de contrôle des émissions est considérablement réduit, étant donné que le volume de gaz à traiter en aval du procédé correspond à environ 25% de celui produit par la combustion. Il y a possibilité de reformer catalytiquement ou épurer le gaz avant la co-combustion.

En comparaison avec la pyrolyse, on peut noter:

- l'utilisation complète du résidu carboné dans le procédé de gazéification assure une plus grande conversion de l'énergie sous forme gazeuse.

La figure 6.1 donne la comparaison entre les procédés de gazéification de la biomasse et leurs produits.

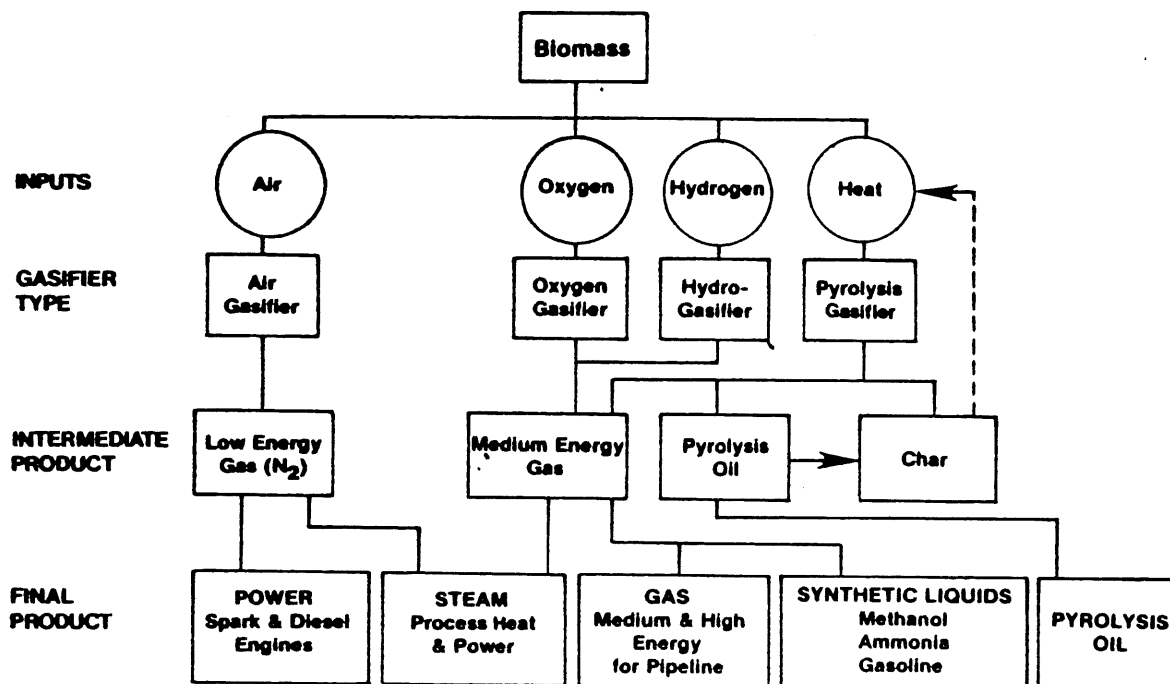


Figure 6.1 Procédés de gazéification et leurs produits

6.2 Types de réacteurs utilisés

Les procédés de gazéification mettent en oeuvre selon la granulométrie des particules à gazéifier des lits fixes, fluidisés et entraînés.

6.2.1 Lits fixes

Dans ces réacteurs, le combustible descend très lentement, par gravité, du haut du réacteur vers le foyer. Les lits fixes traitent des combustibles en gros morceaux, et leur gaz contient un minimum de particules en suspension étant donné les faibles vitesses atteintes.

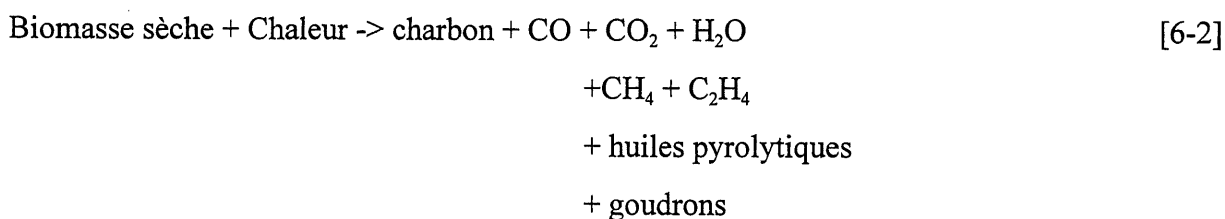
Selon le mode d'injection d'air, on distingue:

-le lit à courant ascendant(fig.6.2); le combustible, introduit par le haut du générateur, traverse successivement les zones [Jerry, 1980]:

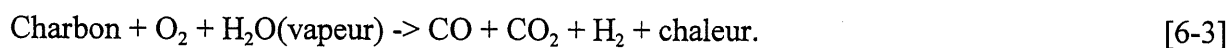
1) de séchage(100 à 200°C) où s'évapore l'eau initiale de la biomasse.



2) de pyrolyse(200 à 500°C) où sont produits les huiles pyrolytiques, les goudrons, du gaz et du charbon.



3) la zone d'oxydation(800 à 1200°C) ou d'oxydation partielle (à partir de 300°C). Le carbone du charbon ainsi que les produits volatils dégagés dans la zone de carbonisation sont brûlés ou gazéifiés en présence de l'air ou de la vapeur.



Le gaz produit remonte toutes ces zones à contre-courant du combustible. Ce réacteur a l'avantage d'être simple, cependant la génération des grandes quantités d'huile et de goudrons, nécessite le brûlage de gaz produit immédiatement en aval du gazogène pour éviter la condensation.

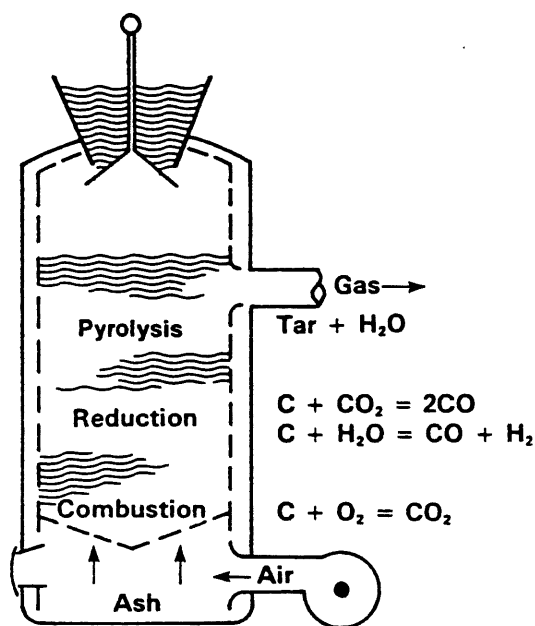


Figure 6.2 Lit fixe à courant ascendant

- Le lit à courant descendant(figure 6.3): le courant de gaz est perpendiculaire à l'écoulement du combustible. L'air injecté à un niveau intermédiaire à l'intérieur du lit à l'aide de tuyères. La pyrolyse a lieu durant la descente graduelle du combustible. Les gaz formés se mélangent avec l'air introduit; le contact de ces gaz avec la zone inférieure constituée principalement de résidu carboné, entraîne leur craquage en des gaz plus simple.

L'injection de l'air à très grande vitesse, crée une zone de réaction de volume très restreint, mais extrêmement chaude puisque la fusion des cendres est totale; ceci assure un maintien de la température entre 800 et 1000°C, et permet une production minimale d'huiles et des goudrons,

généralement moins de 10% de celle obtenue dans un lit à courant ascendant [Boufelja, 1994].
Ce principe est particulièrement adapté à la gazéification du charbon de bois.

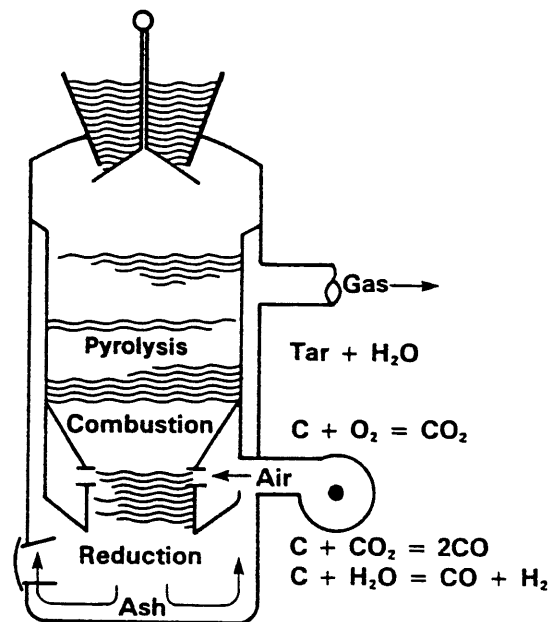


Figure 6.3 Lit à courant descendant

6.2.2 Le lit fluidisé

Un lit fluidisé est un lit des particules solides maintenues en suspension par la circulation ascendante d'un ou plusieurs fluides. La granulométrie des particules à traiter varie entre 50 à 5000 microns. L'ajustement de la vitesse de l'air (vitesse minimale de fluidisation) permet le maintien du combustible dans le lit dont le support inerte est généralement du sable.

Le lit fluidisé présente les avantages et les inconvénients suivants:

- il n'y a pas de zones réactionnelles distinctes. Le séchage, la pyrolyse et la gazéification se produisent simultanément sur tout le volume du réacteur.
- minimisation des risques de points chauds et d'instabilité thermique.
- les émissions de goudrons sont minimales

- il y a une grande flexibilité de traitement de combustibles des propriétés différentes, y compris les déchets ménagers à haute teneur en matières minérales.

Le lit fluidisé présente cependant certaines limites, notamment le court-circuitage du lit par une partie du gaz sous forme de grosses bulles, l'entraînement des fines particules de sable, cendre ou combustible non réagi. Cet entraînement des particules peut représenter des pertes énergétiques non négligeables et nécessite l'installation des cyclones de récupération. Par ailleurs l'agrandissement et la modélisation de ces réacteurs sont complexes; et dans le cas où on envisage l'utilisation du catalyseur, ce dernier doit posséder une bonne résistance mécanique pour éviter l'érosion des particules par le fluide.

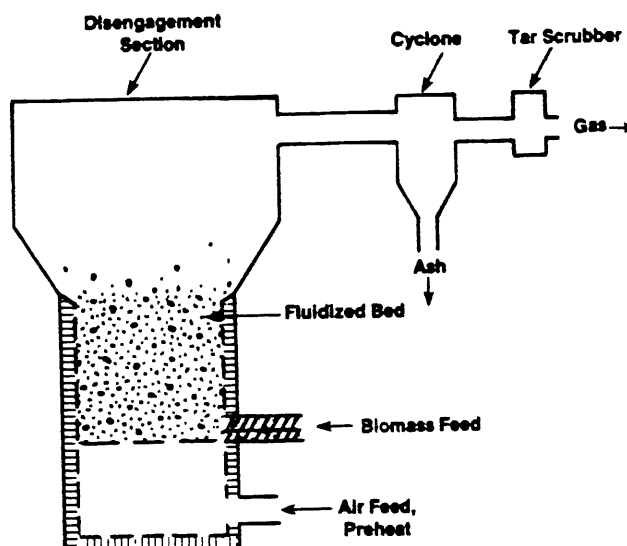


Figure 6.4 Lit fluidisé

6.2.3 Le lit entraîné

Avec l'augmentation de la vitesse relative du gaz par rapport aux particules, l'entraînement devient plus important. Le lit présente une densité plus faible qu'en fluidisation.

Le régime de lit entraîné est caractérisé par une vitesse superficielle de plusieurs fois supérieure à la vitesse terminale de chute libre des particules [Pierre Trambouze, 1984]. Ce régime (Figure 6.5) peut être utilisé avec de fines particules de charbon ou de biomasse. Il est caractérisé par une réaction rapide et de courts temps de résidence. La faible concentration de réactif limite cependant la rendement de traitement, et ce type d'opération n'est pas utilisé couramment.

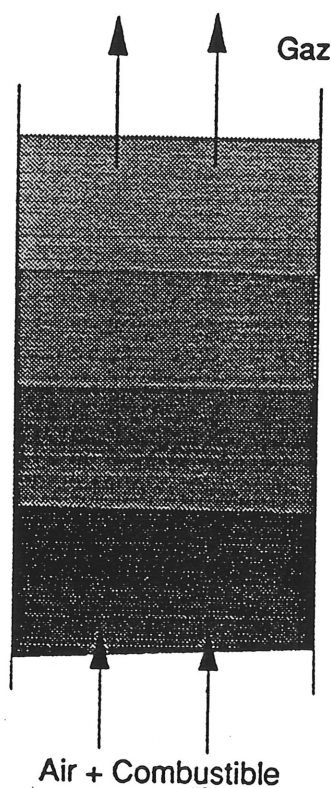


Figure 6.5 Lit entraîné

6.3 Estimation de la vitesse minimale de fluidisation

Au niveau de l'hydrodynamique, un réacteur à lit fluidisé est généralement considéré comme divisé en deux ou trois parties : la zone de fluidisation contenant la majorité des solides, la zone de faible densité, située au dessus, et la zone de la grille, située au dessus du distributeur de gaz. La zone la plus étudiée du point de vue de la réaction est celle de fluidisation.

La vitesse superficielle de fluidisation minimale est fonction de la densité et de la viscosité du gaz, et des propriétés des particules, à savoir, la taille, la densité et la forme.

Deux approches sont couramment utilisées pour estimer la vitesse minimale de fluidisation: la première est de considérer le lit à fluidisation comme un lit fixe car quand on fait circuler un fluide de bas en haut à travers un lit de particules solides en mesurant la perte de charge en fonction de la vitesse superficielle du fluide; la perte de charge enregistrée correspond à celle résultant de l'écoulement d'un fluide à travers un matériau granulaire en lit fixe. Cette perte de charge peut être exprimée par l'équation d'Ergun [Pierre Trambouze, 1984].

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_g U}{\Psi_p^2 d_p^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_g U^2}{\Psi_p d_p} \quad [6-4]$$

où $\frac{\Delta P}{L}$ est la perte de charge linéaire à travers le lit (Kg/m²s²)

d_p est le diamètre moyen des particules de sable (m)

ε est la porosité du lit (adimensionnel)

μ_g est la viscosité du gaz (Kg/m/s)

U est la vitesse superficielle du gaz (m/s)

Ψ_p est le facteur de forme des particules

ρ_g est la densité du gaz (kg/m³)

Il est évident que la force exercée sur le lit par le frottement du fluide, dont la perte de charge est la manifestation directe, croît avec le débit de fluide. Il arrivera un moment où cette force atteindra le poids apparent du lit. Il semble donc logique d'estimer la vitesse superficielle minimale de fluidisation à partir de l'équilibre entre force de frottement et force de pesanteur.

$$150 \frac{(1-\varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu_g U_{mf}}{\Psi_p^2 d_p^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon_{mf}) \rho_g U_{mf}^2}{\varepsilon_{mf}^3 \Psi_p d_p} = (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_p - \rho_g) g \quad [6-5]$$

ρ_p est la densité des particules (Kg/m³)

g est l'accélération gravitationnelle de la terre (9,81 m/s²).

L'indice *mf* réfère aux conditions de fluidisation minimale.

La deuxième approche possible est celle d'appliquer une corrélation expérimentale, proposée par Leva [1959]. On peut, bien entendu, procéder à une mesure directe en laboratoire à l'aide de fluides de simulation(eau, air, etc.). Cette méthode est valide pour un nombre de Reynolds inférieur à 10:

$$U_{mf} = \frac{.00927 d_p^{1.82} (\rho_p - \rho_g)^{0.94}}{\rho_g^{0.06} \mu_g^{0.88}} \quad [6-6]$$

Dans cette expression, la définition des variables est la même que pour l'expression précédente, et le nombre de Reynolds est le suivant:

$$Re_p = \frac{U d_p \rho_g}{\mu_g} \quad [6-7]$$

La fluidisation est dite homogène lorsque les particules sont en mouvement et que la densité locale est relativement uniforme à travers le lit ; c'est à dire qu'il n'y a pas formation de bulles traversant le lit avec un minimum de contact avec les particules. La relation d'Abrahamsen, rapportée par Couderc [1985] prédit la vitesse superficielle minimale d'apparition des bulles(U_{mb} , m/s), pour des particules allant jusqu'à 100 microns:

$$U_{mb} = 2.07 \exp(0.71F) \frac{d_p \rho_g^{0.06}}{\mu_g^{0.347}} \quad [6-8]$$

où F est la fraction massique de la poudre de grosseur inférieure à 45 microns,

d_p est le diamètre moyen des particules de sable(m),r cette étude,

μ_g est la viscosité du gaz(Kg/m/s), et

ρ_g est la densité du gaz(Kg/m³)

Dans le cas de la gazéification à lit fluidisé, le diamètre moyen des particules d'agent fluidisant est généralement , de l'ordre de 250 microns et le ratio de densité est élevé; U_{mb} est alors inférieure à U_{mf} . Les bulles apparaissent dès l'état de fluidisation minimale, et on n'assiste pas à un régime de fluidisation homogène [Bilodeau, 1991].

6.4 Réactions et cinétique de la gazéification

Les principales réactions à considérer lors de la gazéification sont résumées dans le tableau 6.1 [Desrosiers, 1981].

Tableau 6.1 Réactions de gazéification

Réaction	Stoéchiométrie	ΔH , KJ/mol 298 K	ΔH , KJ/mol 1000 K
Transfert eau-gaz(WGSR)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ [6-9]	-41.2	-34.8
Hydrogazéification	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$ [6-10]	-74.9	-89.9
Reformage du rés. carboné	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ [6-11]	131.4	136
De Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow CO$ [6-12]	172.6	170.7
Oxydation du rés. carboné	$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ [6-13]	-393.8	-394.9

La réaction [6-13] est la seule réaction qui produit l'énergie thermique nécessaire pour promouvoir les autres réactions endothermiques. La réaction [6-10] est favorisée par de faible température et haute pression; ceci explique pourquoi, dans le cas de la gazéification opérant à pression atmosphérique, le méthane formé est un produit de l'étape de la pyrolyse [Jerry, 1980].

En ce qui concerne la cinétique de la gazéification, il faut mentionner que la réactivité de la biomasse en phase gazeuse est fonction de la température, la structure de la particule et de types de biomasse [Johnson, 1975]. La vitesse globale de gazéification est affectée non seulement par la cinétique chimique mais aussi par le transfert de masse intra et extra granulaire, Il faut ajouter par ailleurs que le transfert de chaleur de la particule au milieu environnant affecte également la cinétique de réaction par la présence des gradients de température à l'intérieur de la particule et de différences de températures entre la surface de cette dernière et le milieu.

La cinétique globale de la gazéification de la biomasse, telle que proposée par Graboski [1981], englobe l'effet de transfert de masse , de diffusion poreuse et de la réaction sur la surface. La figure 6.6 représente l'influence du transfert de masse, de diffusion et de la réaction sur l'énergie d'activation .

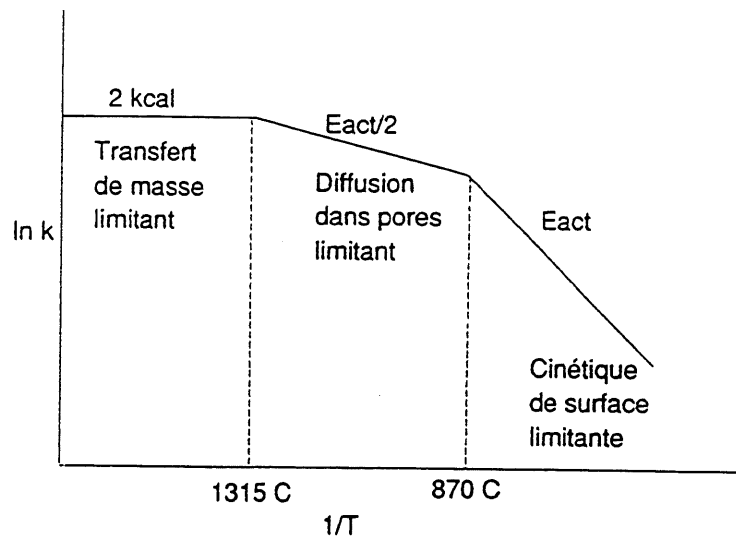


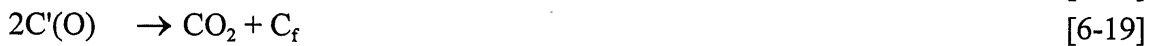
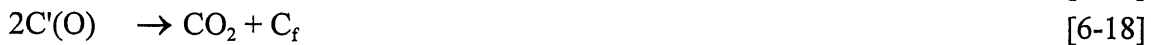
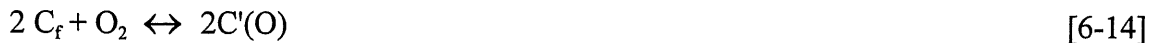
Figure 6.6 Effet de la température sur le taux de réaction en milieu hétérogène

Pour les températures inférieures à 870°C; la diffusion poreuse et le transfert de masse sont plus rapides, la réaction à la surface est donc limitante.

Pour des températures supérieures à 870°C, le transfert de masse est limitant. Pour les températures supérieures à 1315°C, le transfert de masse est limitant.

6.4.1 Cinétique de la réaction $C + O_2 \rightarrow CO_2$

Le mécanisme possible proposé par Laurendeau [1978] comporte les étapes suivantes:



Dans ce mécanisme, $C'(O)$, $C(O)$, et C_f représentent respectivement l'oxyde intermédiaire sur la surface ; oxyde stable sur la surface et les sites libres sur le carbone.

Ces équations conduisent à l'expression du taux de réaction suivant:

$$-r = k' C_{\text{tot}} P_{O_2}^m,$$

C_{tot} représente les sites de carbone disponibles sur la surface de réaction; m peut être 0, 1/2 ou 1. Dans les conditions de gazéification, $m=1/2$.

Le ratio CO/CO_2 en fonction de la température peut être estimé à partir de l'équation proposée par Arthur [1951].

$$\frac{[CO]}{[CO_2]} = 10^{3.4} \exp [-12,400/RT] \quad [6-20]$$

T est exprimée en K et varie entre 460°C et 900°C.

6.4.2 Cinétique de la réaction $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

Le mécanisme rapporté par Lowry [1963] comporte les étapes suivantes:



Le taux de réaction est représenté par l'équation:

$$-r = \frac{k_1 C_{\text{tot}} (P_{H_2O} - P_{CO} P_{H_2O} / k_{eq})}{1 + \frac{k'_1}{k_2} P_{H_2} + \frac{k_1}{k_2} P_{H_2O}} \quad [6-23]$$

Les valeurs d'énergie d'activation sont respectivement : $E_1=32.7$ Kcal; $E_1=14.2$ Kcal; et $E_2=46,6$ Kcal; le fait que k_2 ne figure pas dans l'expression indique que $k_2' \rightarrow 0$. L'équation [6-22] est l'étape contrôlante de réaction. Selon ce modèle, l'augmentation de la pression de la vapeur et de l'hydrogène diminuent le taux de gazéification. L'hydrogène, en réagissant avec $C(O)$, déplace l'équilibre vers la réaction inverse de la gazéification. A une pression suffisamment élevée de la vapeur d'eau, les sites libres sur le carbone sont saturés par la vapeur, par conséquent le taux devient indépendant de la pression de la vapeur.

6.5 Procédé gazéification-reformage

6.5.1 Type de biomasse utilisée

Afin de s'approcher de la composition retrouvée typiquement dans les déchets municipaux, la composition de la biomasse est modifiée à partir de fraction de bois et de plastique. Lors de tests gazéification-reformage, les matières suivantes ont été étudiées:

- résidu de bois
- Un mélange de 90% de résidu de bois avec 10% de polyéthylène
- Un RDF constitué par 57.6% de résidu de papier commercial, 21% de résidus de bois, 9.7% des matières inorganiques; 9% de résidu de PVC, et 2.7% de matériel compostable.
- Résidu de bois contaminé par certains métaux (Pb, Hg..).

6.5.2 Description de l'unité gazéification et reformage

Le schéma de procédés de gazéification et de reformage est illustré par la figure 6.7.

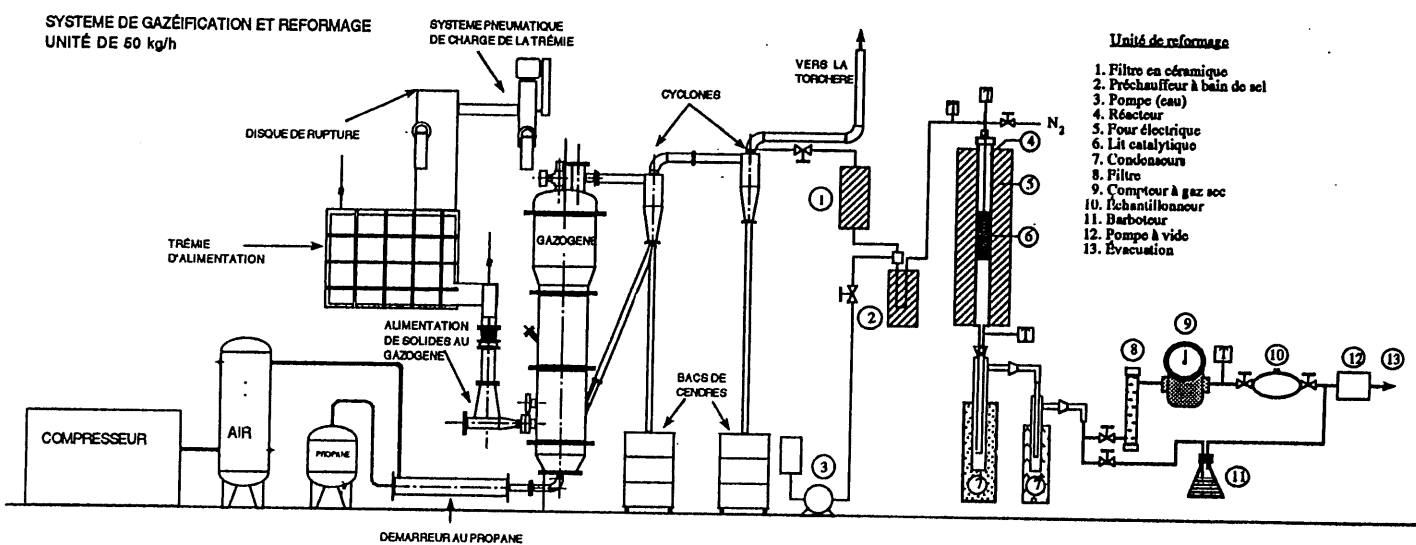


Figure 6.7 Unité de gazéification et reformage

L'unité de gazéification est composée de quatre parties principales, soient le gazogène, l'alimentation d'air, l'alimentation de biomasse et le système d'échappement. Cette unité de gazéification a une capacité de traitement de 50 Kg de biomasse par heure.

Le gazogène est constitué d'un réacteur dont la section inférieure, d'une hauteur de 1 m 90 au-dessus de la grille, a un diamètre de 30.5 cm. Dans la partie supérieure, le réacteur a un diamètre de 46 cm. La hauteur interne totale au dessus de la grille est 2 m 90. Sur toute la surface, le réacteur est limité par une couche de 6 cm de réfractaire et de 8 cm d'isolant.

Alimentation en air: Le gazogène est alimenté d'air, comprimé et transporté à l'intérieur d'une ligne de 25 mm de diamètre à 6.8 atm(100 psi). Le détail sur les appareils qui constituent le système d'alimentation est disponible [Bilodeau, 1991].

Alimentation en biomasse La biomasse est stockée dans une trémie d'alimentation de dimensions extérieures 90× 90×150 cm, d'une capacité de 1.27 mètres cubes. Six vis d'alimentation situées dans le fond de la trémie permettent le contrôle du débit de la biomasse. Une vis de décharge transfère les solides de la trémie vers une chute munie d'une fenêtre d'inspection visuelle. Au pied de cette chute, la biomasse est entraînée dans le lit fluidisé par une vis d'injection. Les parois de la vis sont refroidies près du gazogène, afin d'éviter la pyrolyse et l'agglomération des solides avant leur décharge dans le lit. Un débit d'air d'environ 20% du total utilisé pour la gazéification est envoyé vers le lit à travers la vis continue, afin d'empêcher les gaz du réacteur de remonter dans la trémie, et favoriser l'injection du combustible en profondeur dans le lit. La biomasse peut être alimentée directement dans la trémie par une fenêtre de chargement, ou bien transportée à partir du niveau du sol à l'aide d'un convoyeur pneumatique.

Système d'échappement Le gaz produit est acheminé vers deux cyclones en série. Le premier cyclone est relié directement au lit fluidisé par un tuyau de retour, mais dans l'opération présente les solides ont été entièrement acheminés aux bacs à cendres. Ces bacs, d'une capacité de 200 litres, sont résistants à une pression de 2 atmosphères absolues.

Une partie du gaz produit(3L/min) est tirée par une pompe à vide pour alimenter l'unité de reformage catalytique. La quantité de goudrons et celle de la vapeur d'eau contenues dans le gaz aspiré sont estimées en refroidissant le gaz dans deux condenseurs pendant 1 heure. L'eau et les goudrons sont pesés séparément. La quantité des goudrons recueillis est de 15 g/h(soit 0.25g/min) et celle de l'eau est de 30 g/h(soit 0.5g/min).

Le réacteur du reformage est un tube en acier inoxydable de 55 cm de long et de 2.54 cm de diamètre intérieur; il est chauffé par un four électrique connecté à un contrôleur de température. Les effluents gazeux issus du réacteur sont refroidis dans deux condenseurs et ensuite ils sont analysés par la chromatographie en phase gazeuse.

6.5.3 Conditions d'opération

Le gazogène opère à la pression quasi-atmosphérique, c'est à dire la pression suffisant à pousser le gaz à travers le lit. Cette option facilite l'alimentation en combustible. La hauteur du lit généralement utilisée est de 60 cm(au repos). La capacité nominale du lit est de 50 kg/h de biomasse, correspondant à une production spécifique(volumique)de:

$$\frac{\text{Capacité}}{\text{Volume}} = \frac{0.05\text{t/h}}{\pi \times 0.152^2 \times 0.6\text{m}^3} = 1.12 \frac{\text{tonne}}{\text{m}^3\text{heure}}$$

L'opération vise à un ratio stœchiométrique d'environ 0.3. Supposant une biomasse sèche, d'une formule chimique globale typique de $\text{CH}_{1.4}\text{O}_{0.6}$, une telle opération requiert $(6.4 \times 0.3) = 1.92$ g, soit $\frac{1.92}{29} = 0.066$ moles d'air par gramme de biomasse. À la capacité nominale d'opération, la consommation d'air est donc de $(50000 \times 0.066) = 3310$ moles d'air/h ou de $(3310 \times 0.0224) = 74 \text{ Nm}^3/\text{heure}$.

À la température de 750°C, et sans tenir compte des gaz produits par la pyrolyse et la gazéification, ce débit correspond à une vitesse superficielle de:

$$\frac{74\text{Nm}^3}{(\pi \times 0.152^2 \text{m}^2) 3600\text{s}} \frac{(750+273)\text{m}^3}{273\text{Nm}^3} = 1.0 \text{ m/s}$$

La hauteur du lit étant de 60 cm, ceci donne un temps de résidence de 0.57 seconde en supposant toute la surface disponible à l'écoulement. En considérant une porosité de 0.5 dans le lit, le temps de résidence est de 0.28s.

L'agent de fluidisation utilisé durant les expériences est du sable de silice de taille moyenne de 0.5 mm. La densité du sable est d'environ 2600kg/m³. A 800°C et à pression

atmosphérique, l'air a une densité de 0.329 kg/m³ et une viscosité de 0.000048 kg/m/sec. Utilisant la formule de Leva, on obtient une vitesse minimale de fluidisation d'environ 10 cm/sec, ce qui indique que l'opération au régime nominal se produit à 9 fois la vitesse minimale de fluidisation.

6.5.4 Analyse de gaz et de goudrons

Les effluents gazeux du réacteur de gazéification se composent de trois fractions: des gaz secs, des vapeurs condensables et des particules. L'échantillonnage doit être effectué de manière à séparer ces fractions, déterminer leur teneur et analyser leur composition.

La figure 6.8 montre le train d'échantillonnage utilisé pour le gaz de cheminée. L'échantillonneur comprend une buse installée dans la cheminée en aval des cyclones, un filtre retenant de particules, un système de 4 condenseurs-absorbeurs pour condenser les vapeurs, une pompe à vide pour aspirer des gaz, et un compteur de gaz.

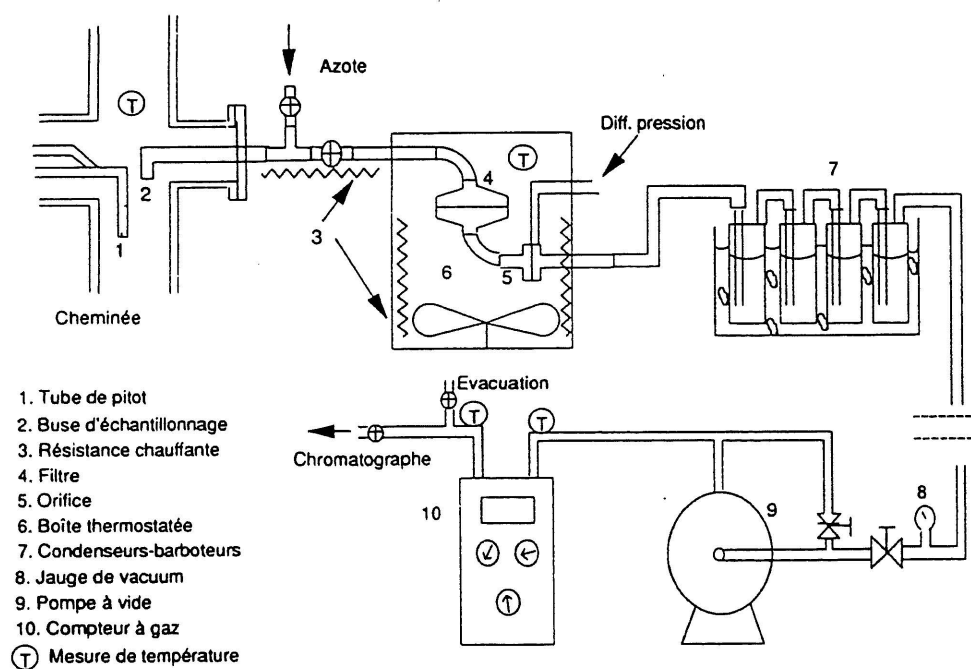


Figure 6.8 Train d'échantillonnage d'analyse de gaz

Un tube de Pitot mesure la vitesse de gaz dans la cheminée. L'hétérogénéité des effluents gazeux (la présence de particules) impose le mode isocinétique d'échantillonnage; c'est-à-dire la vitesse linéaire des gaz dans la buse d'échantillonnage doit être égale à celle dans le conduit (cheminée) pour que la teneur en particules dans l'échantillon soit la même que dans la cheminée.

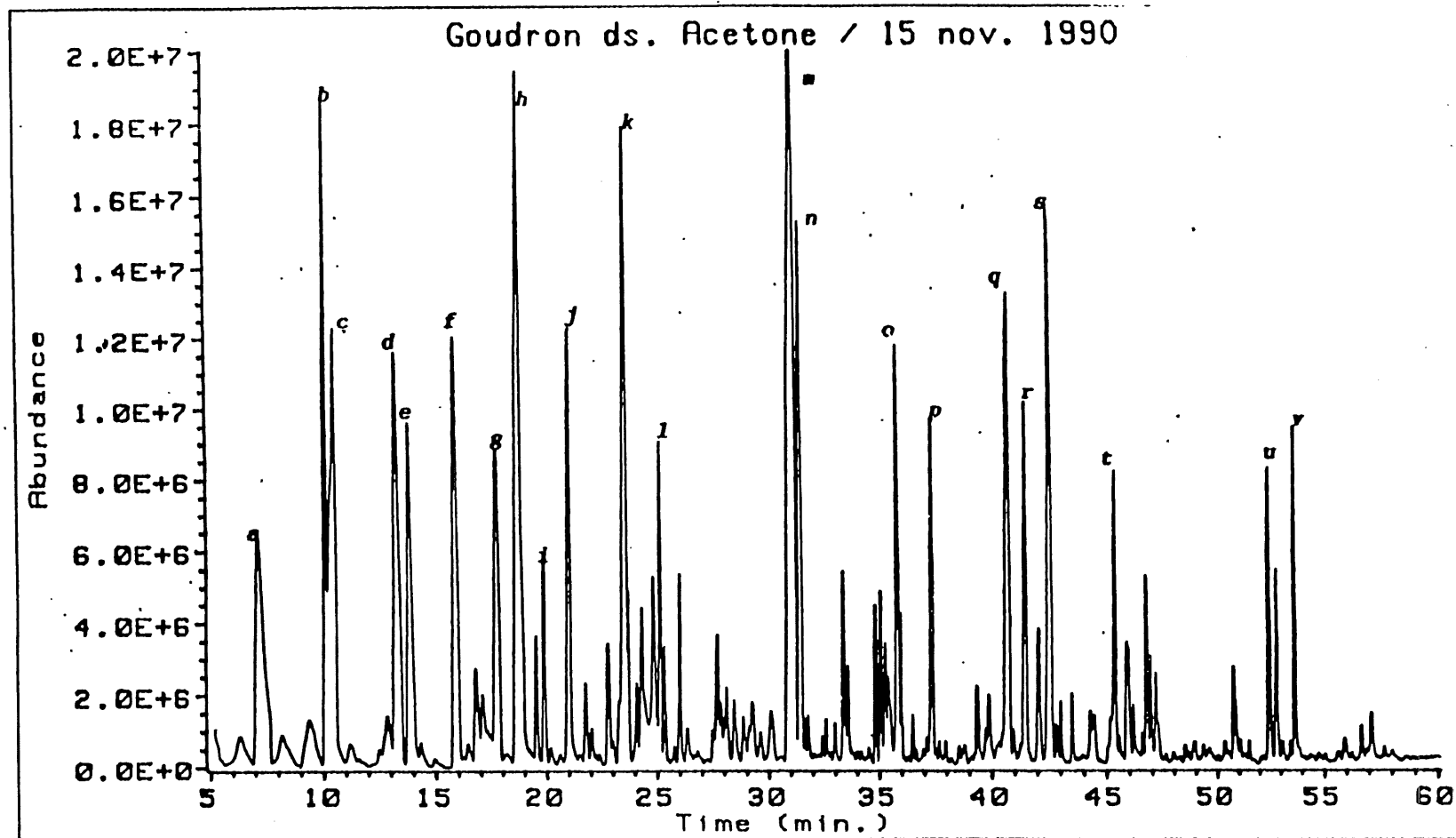
La teneur en particules est déterminée comme le rapport entre l'accroissement de la masse du filtre (avant et après échantillonnage) et le volume du gaz échantillonné, mesuré par le compteur. Ces particules recueillies au filtre sont ensuite analysées pour déterminer leur composition élémentaire en C, H, N et le contenu en cendres inorganiques.

Les vapeurs condensables ramassées dans le système d'absorbeur-condenseur sont analysées qualitativement au laboratoire de caractérisation du G.R.T.P.C (Groupe de recherche sur les technologies de conversion).

Il faut noter qu'à l'étape actuelle, la fraction aqueuse des vapeurs condensables n'est pas analysée quantitativement pour déterminer le contenu des composés organiques volatiles particuliers. Pour les besoins du bilan de matière, on détermine le contenu global de ces composés comme TOC (total organic carbon). Dans le futur, la fraction aqueuse sera analysée par HPLC.

Les goudrons sont traités par évaporation sous vide. De l'eau, des composés organiques volatiles et du solvant de lavage des condenseur (acétone) sont ainsi enlevés. On détermine leur masse ainsi que leur composition élémentaire. Les goudrons sont aussi analysés qualitativement par GC/MS. La composition des goudrons dépend de la température du procédé de gazéification, mais ils contiennent toujours des hydrocarbures aromatiques polycycliques souvent accompagnés par des dérivés phénoliques (fig.6.9)

Figure 6.9 Composition de goudrons issus de la gazéification



A- 4-Ethynyltoluene
 B- Naphthalene
 C- n/i
 D- 2-Methylnaphthalene
 E- 1-Methylnaphthalene
 F- Biphenyl
 G- 2-Ethenylnaphthalene
 H- Acenaphthylene
 I- n/i
 J- Dibenzofuran
 K- Fluorene

L- n/i
 M- Anthracene
 N- Phenanthrene
 O- 4H-Cyclopenta(def)phenanthrene
 P- 2-Phenylnaphthalene
 Q- Fluoranthene
 R- Pyrene
 S- n/i
 T- 11H-Benzo(b)fluorene
 U- Benzo(c)phenanthrene
 V- Dioctyl Phthalate

Les gaz secs, nettoyés des particules et des condensables, sont aspirés par la pompe à vide, passent par le compteur à gaz et sont ensuite injectés au chromatographie en phase gazeuse HP5890. Les constituants du mélange gazeux sont séparés sur les deux colonnes en série: Porapak Q et tamis moléculaire, entre lesquelles est située une valve de détournement. Celle-ci permet d'acheminer le gaz sortant de la première colonne directement au détecteur, comme le démontre la figure 6.10.

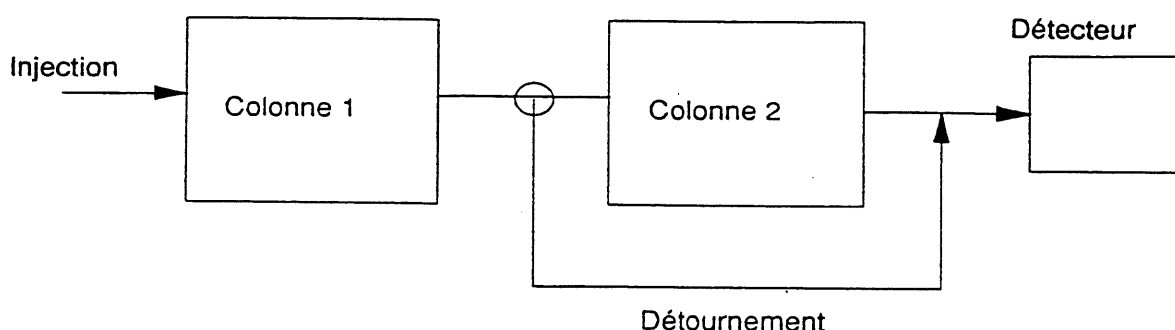


Figure 6.10 Arrangement des colonnes de chromatographie

L'hélium est utilisé comme gaz porteur. Son débit est ajusté à 20 ml/min; le changement de température des colonnes, le temps d'ouverture et de fermeture de valves et la sensibilité du détecteur sont programmés pour optimiser la séparation et assurer une bonne détection des constituants dont les concentrations sont très diversifiées.

A partir de l'injection, pendant 2.2 minutes, le gaz éluant circule à travers les deux colonnes, permettant à l'hydrogène d'atteindre le détecteur. Après cette période, la vanne de détournement est ouverte, et le dioxyde de carbone ainsi que les hydrocarbures (saturés et insaturés) de la première colonne sont dirigés au détecteur sans passer par la deuxième colonne. Après 13 minutes du temps d'injection, la vanne de détournement est refermée; l'oxygène, l'azote,

le méthane et le monoxyde de carbone sont élués au détecteur. Une analyse complète dure donc 17 minutes , en plus du temps de refroidissement de la colonne.

6.6 Résultats

6.6.1 Composition des gaz issus du gazogène et du reformeur

Le tableau 6.2 donne la comparaison entre les gaz issus du gazogène et ceux issus du réacteur de reformage. Pour permettre un bon déroulement de tests du reformage, les conditions d'opérations du gazogène ont été stabilisées; à savoir, débit de biomasse: 33kg/hr, température de gazéification-800°C, humidité 15 à 20% et un ratio stoechiométrique de l'air 0.298.

Les conditions de reformage sont identiques à celles optimisées durant l'étude du reformage à la vapeur du naphthalène: débit du gaz aspiré 3 L/min; temps de résidence de 0.56s; la température de réaction est 850°C; le ratio massique H₂O/goudrons: 4. Ce ratio est défini par l'expression suivante:

$$\frac{[H_2O]}{[Goudrons]} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{\phi}$$

Dans laquelle, ω_1 est la quantité d'eau dans le gaz aspiré(0.5g/min); soit 0.2 cm³ d'eau/l gaz;
 ω_2 est la quantité d'eau ajoutée par la pompe(1g/min);
 ϕ est la quantité de goudrons contenue dans le gaz aspiré(0.25g/min).

On peut observer sur le tableau 6.2 que les gaz issus de la gazéification sont caractérisés par une faible sélectivité en hydrogène (moins de 8%); le méthane est élevé (5%) et le ratio H₂/CO est inférieur à 1. Ces gaz ne peuvent pas être utilisés pour la production d'hydrogène ou comme gaz de synthèse.

Les gaz issus du reformage sont caractérisés par une forte sélectivité en hydrogène (supérieure ou égale à 30%); le ratio H₂/CO varie de 3 à 8. Le méthane est inférieur à 3%. Dans le cas du reformage des gaz issus de la gazéification du bois en présence de l'air enrichi par l'oxygène, la sélectivité en hydrogène atteint 55%. Ces gaz peuvent être utilisés pour la production de l'hydrogène ou comme gaz de synthèse.

Le dépôt de coke après reformage correspond à 1.7% de la masse totale du carbone à l'entrée du réacteur de reformage (29g/h). Ce dépôt de coke n'est pas considérable et ne peut pas constituer un obstacle pour les opérations de longue durée. Un simple brûlage de coke peut être utilisé pour régénérer le catalyseur.

Tableau 6.2 Résultats de gazéification(GAZ) et reformage(REF)

Biomasse	Procédé	Produits gazeux(mol%)							H ₂ /CO	Coke (g/h)
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ C ₃	N ₂	O ₂		
RDF	GAZ.	7	23.3	17.4	5.7	4	41.3	1.4		
	REF.	41.7	9.9	23.4	3.3	0	21.4	0.7	4	0.5
RDF + PVC	GAZ.	2	31.1	15.2	6.3	3.8	41	0.7		
	REF.	37.8	8.2	23.5	2.4	0	27.5	0.6	5	0.35
Bois	GAZ.	1.4	16.1	14.3	4	1.8	61	1.4		
	REF.	35.1	4.5	20.8	2.3	0	36.4	0.9	7.8	0.45
Bois + Métaux	GAZ.	1.2	24.4	13.9	6.2	3.1	50.1	1.1		
	REF.	29.5	10.3	18.6	3.2	0	37.4	1	3	0.6
Bois+ air enrichi	GAZ.	7.6	38.1	12	3.8	1	36.7	0.8		
	REF.	55.9	6.2	20.6	0.9	0	15.5	0.7	9	0.14

6.6.2 Effet de la température de réaction sur le reformage

Les résultats de l'effet de la température de réaction sur le reformage des gaz issus de la gazéification du RDF+PVC sont présentés sur le tableau 6.3. La distribution des produits gazeux est illustrée par la figure 6.11.

Les conditions de gazéification et de reformage sont identiques à celles utilisées au point 6.6.1.

Tableau 6.3 Effet de la température de réaction

Test	T°C	H ₂ O/G massique	Produits gazeux(mol%)							H ₂ /CO
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ +C ₃	O ₂	N ₂	
GAZ.	780	2	2	31	15.2	6.3	3.8	0.7	41	
REF.1	620	4	8.2	25.6	17.9	5.4	2.9	0.9	39	0.3
REF.2	705	4	16.4	19.8	20.2	5.3	2.4	0.9	35.1	0.8
REF.3	790	4	33.6	9.9	22.1	3.2	0.3	0.8	30.1	3.4
REF.4	850	4	37.8	8.2	23.5	2.4	0	0.6	27.5	4.6

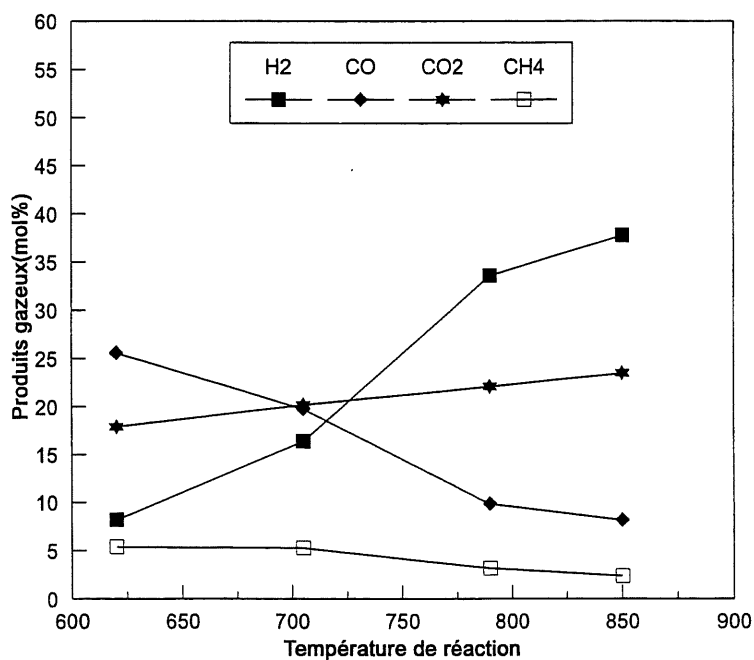


Figure 6.11 Distribution de produits gazeux

On observe sur la figure 6.11 qu'en augmentant la température de réaction, la sélectivité en hydrogène et en CO₂ augmentent, par contre celles en CO et CH₄ diminuent. L'augmentation de l'hydrogène et la diminution du CH₄ peuvent être reliés à l'élévation de la température qui favorise d'une part la scission de la liaison C-H et d'autre part le reformage du méthane. La diminution de CO et l'accroissement du CO₂ peuvent être relié aussi à l'élévation de la température qui déplace l'équilibre de la réaction de transfert de gaz à l'eau vers la droite [Chang, 1988].

6.6.3 Effet du ratio massique H₂O/goudrons sur le reformage

Les résultats de l'effet du ratio massique H₂O/goudrons sur le reformage de gaz issu de la gazéification du bois contaminés par les métaux sont présentés sur le tableau 6.4. La distribution de produits gazeux est illustrée par la figure 6.12.

En augmentant le débit de la vapeur d'eau (0.5; 1; et 1.5g/min); on envisage combiner l'effet de la vapeur à celui de la température pour reformer plus du méthane et produire plus d'hydrogène.

Tableau 6.4 Effet du H₂O/tar sur le reformage

Test	T°C	H ₂ O/G massique	Produits gazeux(mol%)							H ₂ /CO
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ +C ₄	O ₂	N ₂	
GAZ. NA-07	780	2	2.7	26	17.5	5.8	3.4	0.8	44	0.1
REF.1	850	2	18	17	16.5	2.7	0	3.11	42.8	1
REF.2	850	4	29.5	10.3	18.6	0.8	0	1.1	40.3	2.8
REF.3	850	6	35.9	10.4	19.4	0	0	2.85	31.5	3.5
REF.4	850	8	44.9	13.1	15.6	0	0	0.88	25.5	3.4

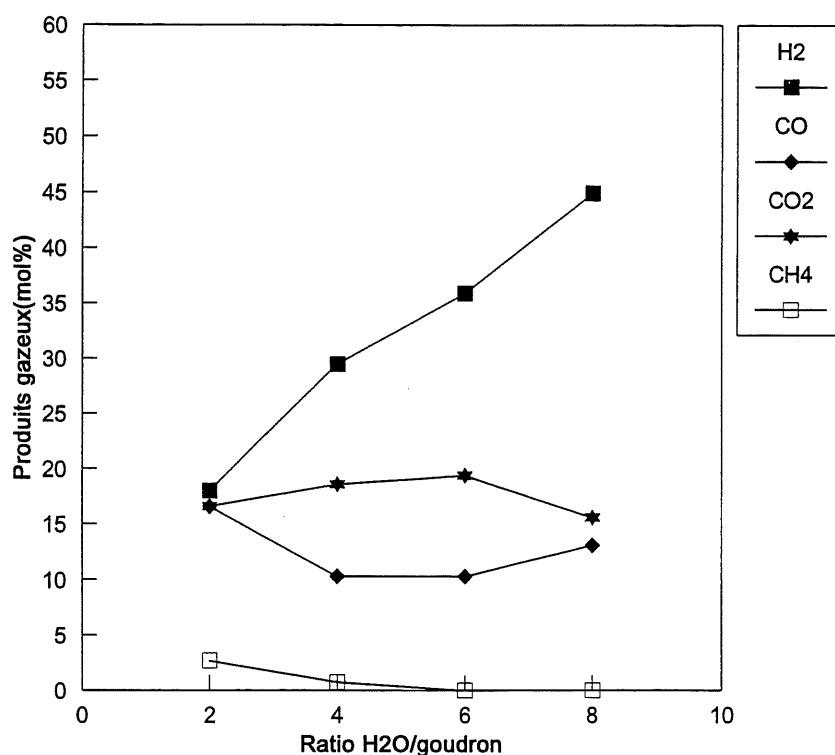


Figure 6.12 Produits gazeux en fonction du ratio H_2O /goudron

On peut observer sur la figure 6.12 qu'avec l'augmentation de la vapeur d'eau, la sélectivité en hydrogène augmente; le méthane diminue et disparaît complètement pour les ratio supérieurs à 4. Le CO diminue et le CO₂ croît légèrement. Ces résultats reflètent la tendance de la distribution de produits gazeux observée lors de reformage à la vapeur du naphthalène. Par ailleurs, la gamme optimale du ratio massique(4-8) correspond à celle optimisée lors du reformage du dichlorobenzène(H₂O/DB:6).

6.6.4 Caractérisation des catalyseurs après reformage

Nous avons entrepris l'étude par M.E.B et l'analyse élémentaire des catalyseurs utilisés lors du reformage de gaz issu de la gazéification de la sciure de bois(cat.1), du RDF mélangé au PVC(cat.2) et de la sciure de bois contaminé par certains métaux(cat.3).

Nous cherchons, par ces analyses, d'une part d'identifier le dépôt de métaux et du chlore sur la surface du catalyseur; d'autre part de déterminer la morphologie du coke déposé sur la surface catalytique.

Les figures 6.13 à 6.15 montrent la morphologie et la composition élémentaire des catalyseurs analysés. Nous pouvons observer sur les microgrammes qu'aucun pic n'est attribuable à la présence des métaux contaminants(Pb, Hg) ou du chlore. Ceci prouve que la composition du catalyseur est favorable pour empêcher l'empoisonnement des sites actifs par les métaux et le chlore.

Sur les photos de M.E.B , nous n'observons pas la présence de structure filamenteuse reliée au dépôt de coke; ceci est une confirmation que le dépôt de coke n'est pas considérable.

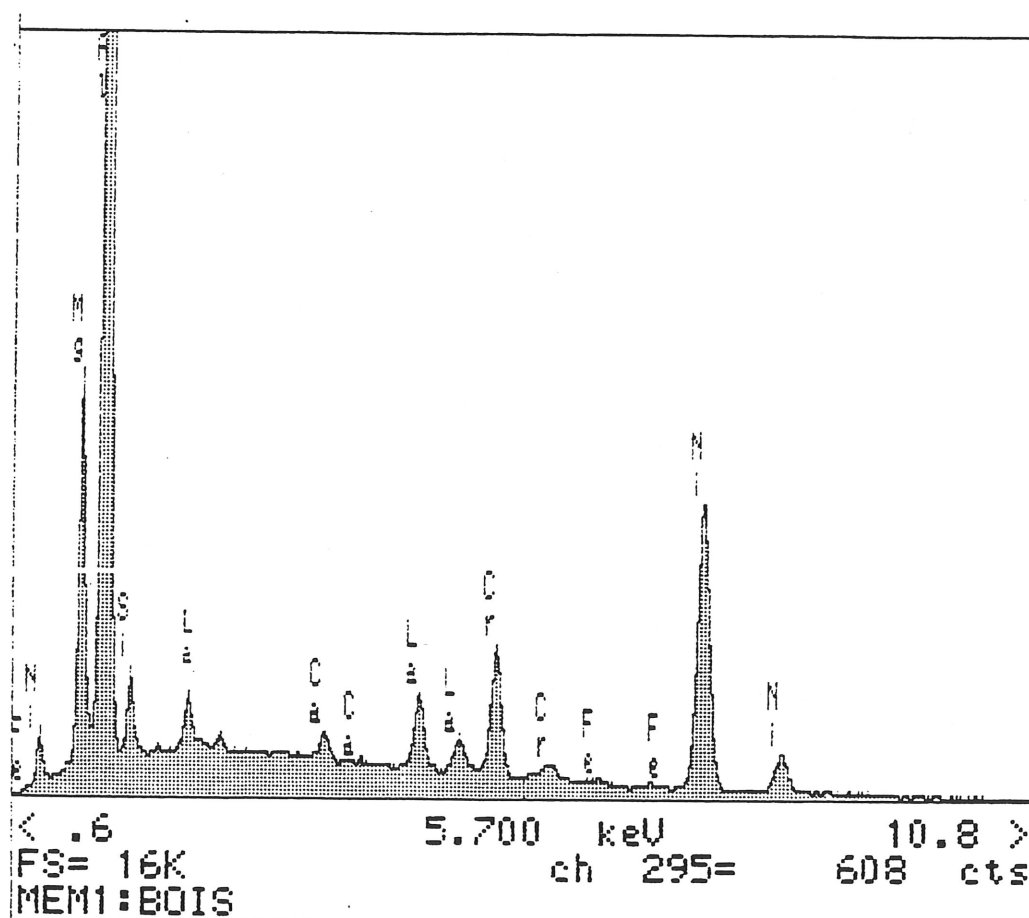
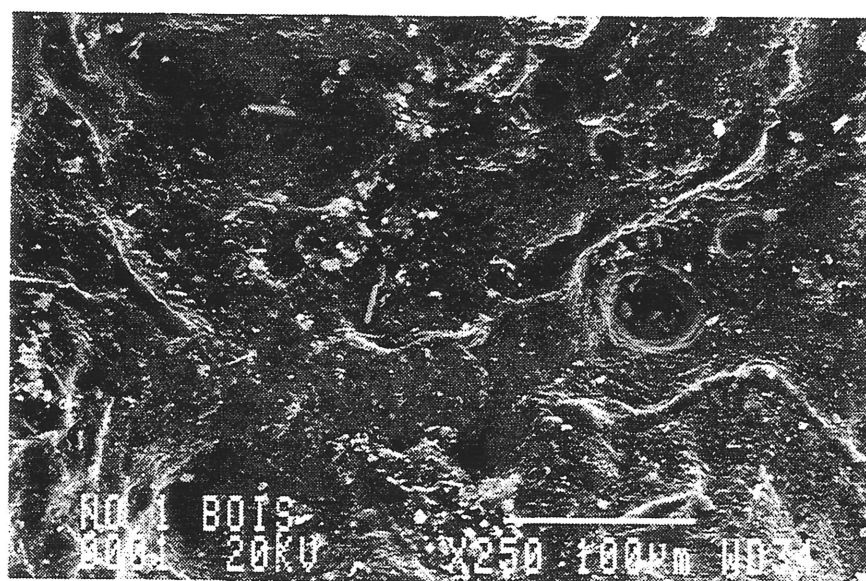


Figure 6.13 Morphologie et composition du cat.1

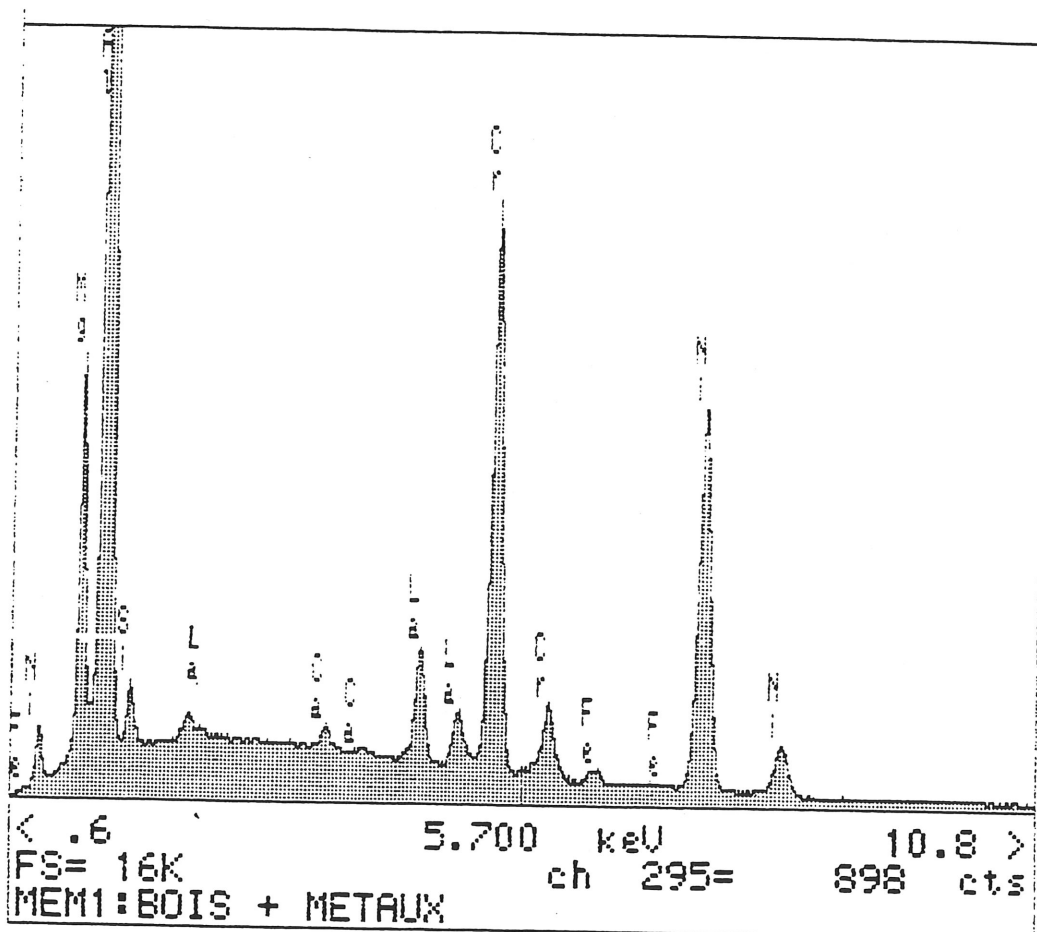
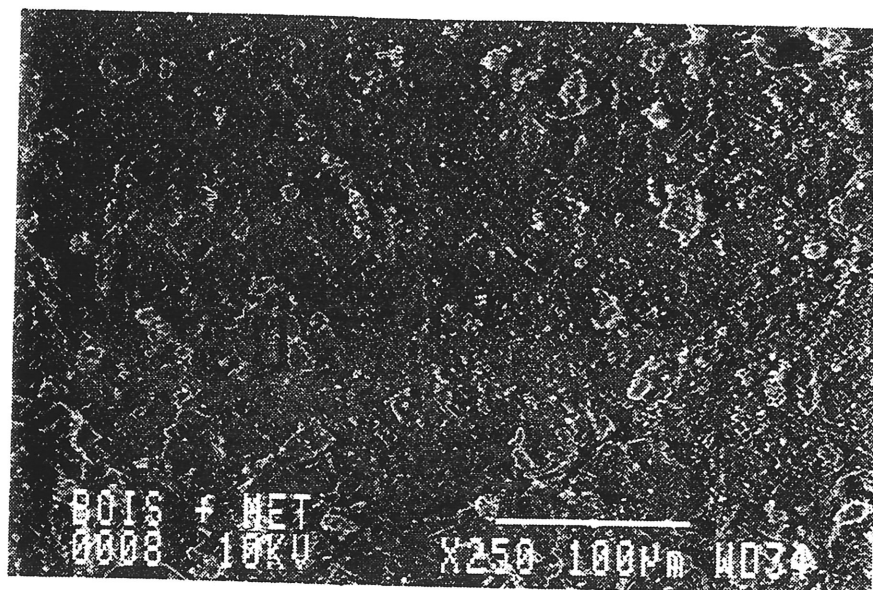


Figure 6.14 Morphologie et composition du cat.2

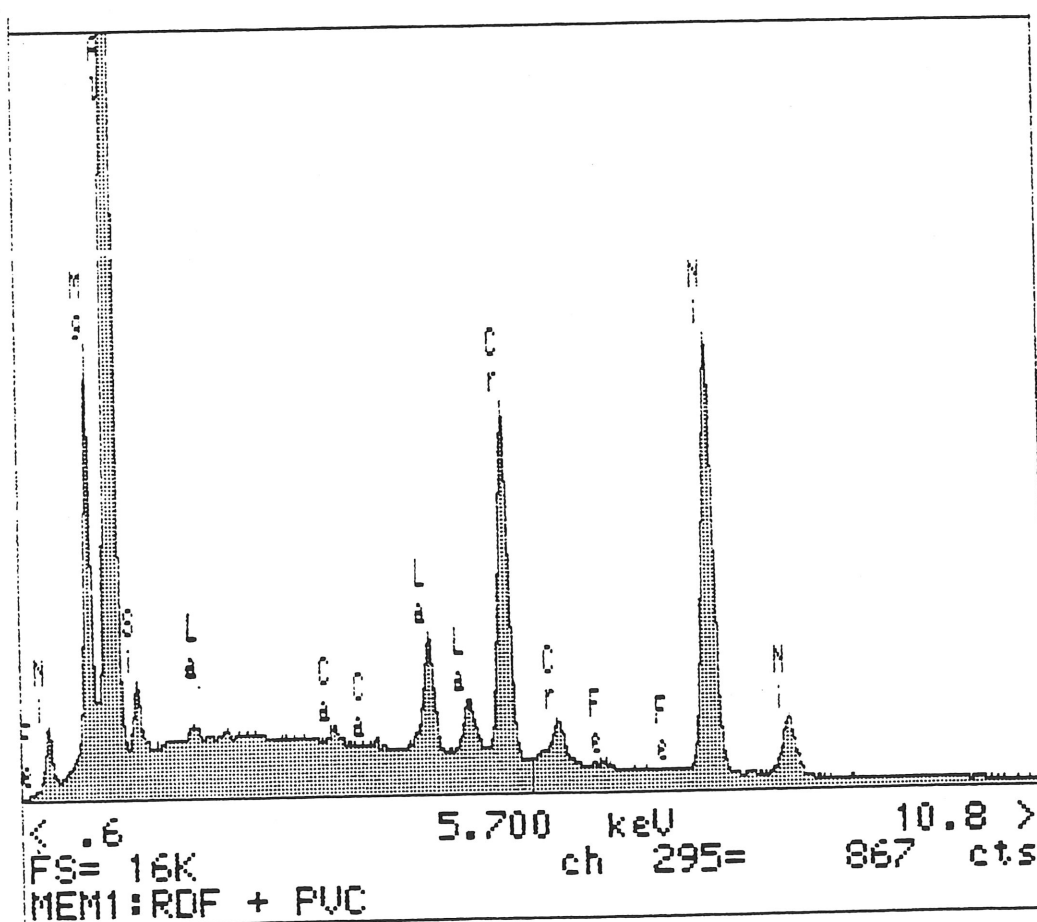
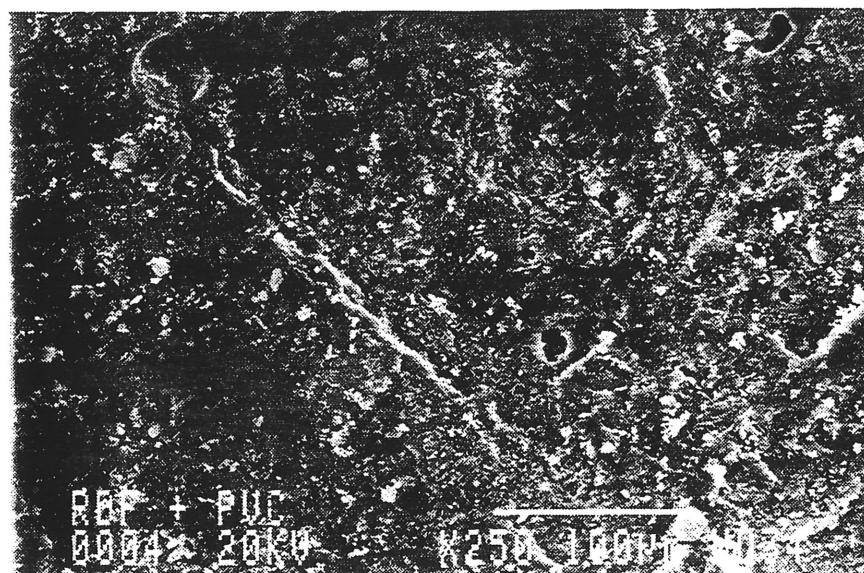


Figure 6.15 Morphologie et composition du cat.3

6.7 Conclusion

Les résultats sur le reformage de gaz, issus de la gazéification de la biomasse, nous permettent de tirer des conclusions suivantes:

- La composition du gaz issu de la gazéification ne correspond pas aux caractéristiques de gaz de synthèse ou de gaz utilisé pour la production d'hydrogène. La sélectivité en hydrogène est faible (moins de 8%); le ratio H_2/CO est inférieur à 1; le méthane est supérieur à 5%.
- Après reformage de gaz issu de la gazéification, la sélectivité en hydrogène atteint 30%, le ratio H_2/CO varie de 3 à 8; le méthane est inférieur à 3%. Ces gaz peuvent être utilisés comme gaz de synthèse.
- Dans le cas du reformage de gaz issu de la gazéification du bois en présence de l'air enrichi, la sélectivité en hydrogène atteint 55%. Ce gaz peut être utilisé pour la production d'hydrogène.
- Le dépôt de coke après reformage correspond à 1.7% de la masse totale du carbone à l'entrée du reformeur. Un simple brûlage de coke suffit pour régénérer le catalyseur.
- L'élévation de la température favorise la sélectivité en hydrogène et en dioxyde de carbone; par contre le CO et le CH_4 diminuent. Une température optimale serait de 800°C.
- Avec l'augmentation du ratio massique $H_2O/goudron$, la sélectivité en hydrogène augmente, le méthane diminue. Le ratio massique optimal est de 6; ce ratio correspond à celui optimisé lors des études à l'échelle laboratoire.
- Les catalyseurs utilisés lors de tests de reformage n'ont pas été empoisonnés par les métaux, aussi bien que par le chlore, dans le temps de réaction utilisé (2h).

CHAPITRE 7. INTÉGRATION DU REFORMAGE CATALYTIQUE ET DISCUSSION SUR LE MÉCANISME DE REFORMAGE

" Pour comprendre les phénomènes intrinsèques de la nature, il faut observer, spéculer et parfois même rêver".

Confucius(v.551-479 av. J.C)

7.1 Intégration du reformage catalytique dans le procédé de gazéification

Les gaz produits par la gazéification de la biomasse possèdent outre des constituants principaux tels que les CO , CO_2 , H_2 , N_2 , des constituants mineurs comme des particules, gaz acides (HCl , H_2S , SO_2), NH_3 .

Les goudrons peuvent être traités par le *scrubbing* ou soit par le reformage catalytique qui est avantageux en termes énergétiques et environnementaux. Pour augmenter l'efficacité et la durée d'opération du reformage catalytique, son intégration dans le système de gazéification doit considérer la présence des impuretés et des composés ci-dessous: les particules, les halogènes (Cl , F), le soufre, les alcalins (Na , K), les métaux lourds toxiques (Pb , Cd , Hg). La présence de ces éléments peuvent rendre difficile le reformage et d'autres part ils ont des effets néfastes soit sur le catalyseur, soit sur le matériel de turbine, soit sur l'environnement.

Les particules doivent être épurés ou filtrés à chaud ($500\text{-}600^\circ\text{C}$) pour éviter la condensation des goudrons sur le filtre. La revue effectuée par Bain [1991] spécifie une concentration des particules acceptables de 0.1 ppm pour des particules d'un diamètre moyen supérieur à $20\mu\text{m}$, de 1 ppm pour des particules variant entre 10 et $20\mu\text{m}$ et de 10 ppm ($8\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) pour des particules inférieures à $1\mu\text{m}$. Les particules émises après une première et seconde épuration cyclonique ont habituellement un diamètre moyen d'environ $10\mu\text{m}$ [Saxena et coll., 1985]; ces particules participent de façon prépondérante à l'érosion des pales des turbines. Les particules fines, de l'ordre de $0.1\mu\text{m}$, sont celles qui causent le plus de dommages à la santé, étant captées profondément dans les cavités bronchiques. Un autre élément à considérer est la contamination de catalyseur par ces particules fines; leur dépôt sur la surface catalytique empêche la diffusion de goudrons sur les sites catalytiques. Les différents systèmes d'épuration des particules ont été abordés par Laramée [1994]; on distingue: les précipitateurs électrostatiques, les collecteurs granulaires mobiles, les filtres en céramique, les filtres métalliques. Le filtre en fibre de céramique s'avère être le plus efficace car il peut être utilisé à une température variant entre $800\text{-}900^\circ\text{C}$, et l'efficacité de collection peut atteindre 99.9% [Tassicker et coll., 1987].

Les halogènes constituent un poison sévère pour le catalyseur à base des métaux de transition; à cause de leur grande mobilité, ils réagissent facilement avec les ions métalliques, et

causent la désactivation par sintérisation. Par ailleurs les halogènes peuvent endommager le matériel de turbine par corrosion; il est indispensable que les halogènes soient absorbés ou transformés avant que le gaz passe par le lit catalytique. L'injection de la poudre de Ca(OH)_2 est la méthode utilisée pour épurer le HCl à chaud. Les conditions d'épuration mentionnées dans une étude menée par Tomizawa [1985] sont: une température de 600°C , un temps de résidence de 3s, la vélocité de gaz 70m/s, la vitesse d'injection du Ca(OH)_2 est de 40 m/s; le ratio molaire $\text{HCl/Ca(OH)}_2 = 2$. Dans ces conditions le taux d'efficacité d'épuration atteint 90% (de 700 ppm HCl/ Nm^3 à l'entrée à 75 ppm/ Nm^3 à la sortie).

Le soufre est un poison sévère pour le catalyseur à base de nickel; il est absorbé sur le nickel et forme le sulfure de nickel (NiS) qui entraîne la désactivation du catalyseur [Zhu Guo, 1989]. Les absorbants tels que le ZnFe_2O_4 , $\text{ZnOCuOFe}_2\text{O}_3$, ZnOTiO_2 peuvent être utilisés pour épurer le H_2S [Grindley, 1987]. Cette étude a montré que dans une gamme de température variant entre 540°C et 650°C , avec une vitesse spatiale de 2000 hr^{-1} , le taux d'efficacité atteint 99.99% (de 10.000 ppm à 10 ppm)

Les métaux lourds constituent un poison pour le catalyseur, surtout lorsque le gaz contient le soufre. Ils réagissent avec le soufre et forment des sulfures métalliques qui se déposent sur le lit catalytique et obstruent ensuite les pores du catalyseur [Takematsu, 1991]. Par ailleurs ces métaux constituent un danger pour la santé humaine s'ils sont rejetés dans l'environnement. À cause de leurs structures de supercages et de leur stabilité thermiques, les zéolites naturelles, comme la clinoptilolite ou la modernite peuvent être utilisées pour piéger ces métaux dans une gamme de température variant de 600 à 850°C [Leach, 1984]. Le taux d'efficacité est supérieure à 80%.

Les alcalins, lorsque déposés sur le lit catalytique, peuvent obstruer les pores du catalyseur et réduire l'activité catalytique. Par ailleurs les alcalins provoquent la détérioration du matériel de turbine par corrosion [Kurkela, 1990]. Il faut aussi noter la formation de verre par combinaison du SiO_2 avec les sels de Na, K, Mg et Ca; ceci nécessite l'utilisation de l'alumine comme support lorsque les alcalins sont présents. L'utilisation des absorbants inorganiques, à l'exemple de l'émathlite est recommandé [Bachovin et coll., 1987], car il peut être utilisé à haute température (800 - 900°C). Le taux d'efficacité atteint 90% lorsque la vélocité du gaz varie entre

43-49 cm/s; la pression 1140 kPa et pour les caractéristiques du lit d'émalthlite suivantes: longueur du lit 40 cm, surface du lit: 314 cm²; le poids du lit: 4kg.

En considérant, d'une part les effets néfastes des éléments cités ci-haut sur le catalyseur et le matériel, et d'autre part dans le but de produire un gaz propre et compatible (tableau 7.1) aux turbines à gaz, l'intégration du reformage catalytique peut être abordée sous plusieurs options compte tenu de la biomasse utilisée. Nous retiendrons notre attention sur le cas des résidus de bois et de la biomasse contenant du PVC.

Tableau 7.1 Caractéristiques du gaz compatible avec les turbines [Kuwabara, 1986]

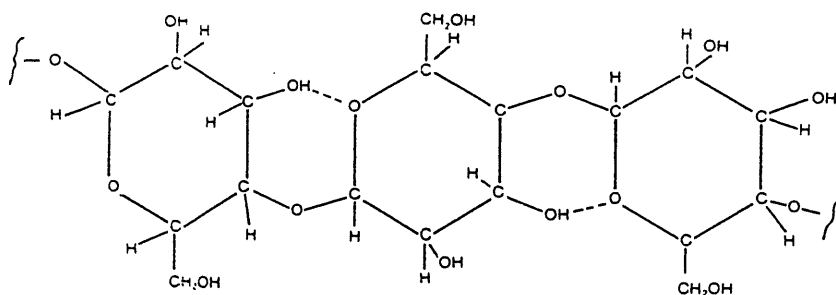
Impurétés	Dimension	Limite de concentration
Particules	mg/Nm ³	20-30
Alcalins(Na,K)	ppm	0.05-0.08
Halogènes(Cl,F)	ppm	0.4-0.6
Vanadium	ppm	0.03-0.05

7.1.1 Le cas du bois

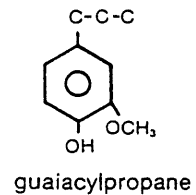
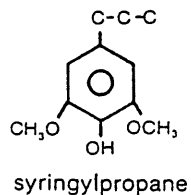
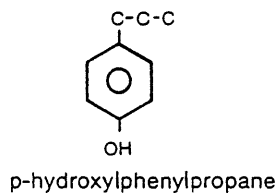
Le bois est constitué principalement de la lignine, la cellulose, des hemicelluloses et des matières extractibles.

Tableau 7.2 Matières extractibles du bois [Reed, 1980]

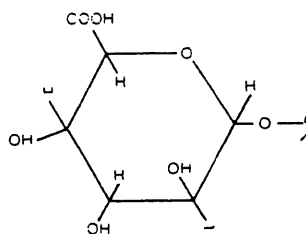
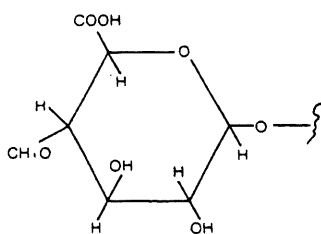
Volatile Oils (removed by steam or ether soluble)	Terpenes($C_{12}H_{16}$) Sesquiterpene($C_{15}H_{24}$) and their oxygenated derivatives
Resins and fatty acids (soluble in ether)	Resins acids($C_{20}H_{30}O_2$) Fatty acids(oleic,linoleic,palmitic) Glyceryl esters of fatty acids Waxes(esters of monohydroxy alcohols fatty acids) Phytosterols(high molecular weight cyclic alcohols)
Pigments (soluble in alcohol)	Flavonols(multi-ring naphthenic and aromatic alcohols, chlorides, ketones acids) Pyrones Anthranols Tannims(amorphous polyhydroxylic phenols)
Carbohydrate components(water soluble)	Starch Simple sugars Organic acids



The Cellulose Molecule



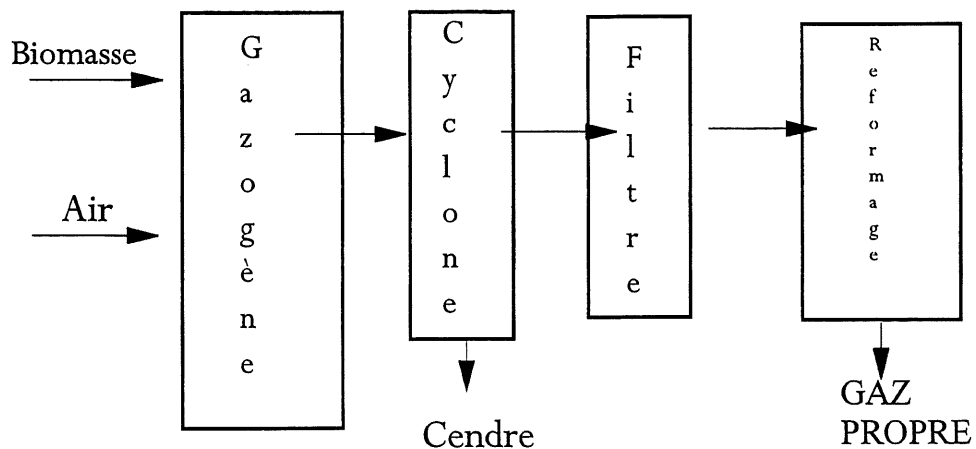
Monomer Units in Lignin



Hemicellulose Structures

Figure 7.1 Structures chimiques du bois

Compte tenu de la composition chimique du bois, la possibilité de corrosion du matériel et d'empoisonnement du catalyseur sont minimales. Les gaz issus du gazogène peuvent, après filtration des particules et reformage, être envoyés pour la co-combustion. Le schéma suivant peut représenter le système gazéification-reformage.

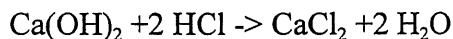
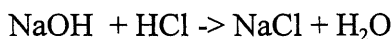


7.1.2 Le cas de PVC

Les goudrons issus de la gazéification de biomasse contenant du PVC sont composés par des aromatiques polycycliques polychlorés (dioxines, furannes). Leur reformage à la vapeur produit du HCl qui peut endommager le matériel des turbines par corrosion.

Deux options peuvent être utilisées pour traiter le HCl issu du reformage catalytique:

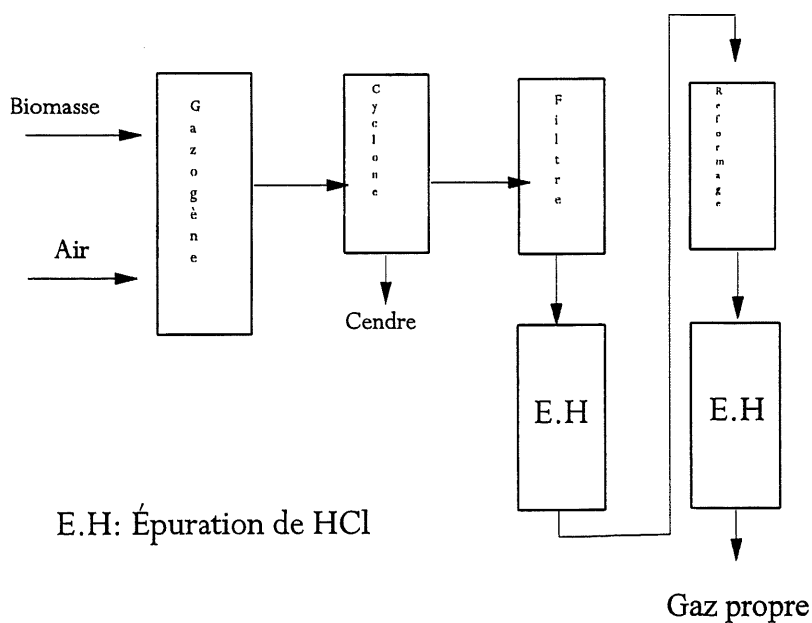
- Le refroidissement du gaz et la neutralisation de HCl par un lavage basique (NaOH, Ca(OH)₂).



La quantité de la base utilisée dépend de la concentration du HCl dans le gaz et doit respecter le ratio stœchiométrique de NaOH/HCl de 1. Le désavantage de cette option est la perte de l'effet énergétique du gaz.

- La deuxième option consiste à un traitement à chaud, soit par une injection de poudre de Ca(OH)₂, ou soit passer les gaz à travers un lit constitué par la dolomite. Le désavantage de l'utilisation de la dolomite est la perte de son pouvoir d'absorption suite à la formation d'une couche de CaCl₂ [Henrik, 1989]. Les conditions optimales, à savoir, la température, le ratio dolomite/ m³ gaz ou g de HCl doivent être déterminées par une étude expérimentale.

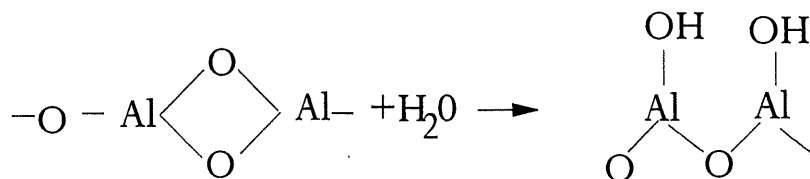
Le schéma représentant l'intégration du système catalytique est le suivant



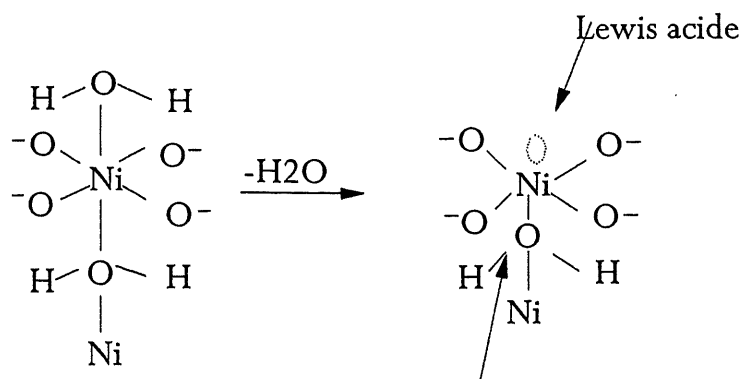
7.2 Mécanisme possible pour le reformage du naphthalène

Le mécanisme du reformage à la vapeur du naphthalène dépend de la nature des sites catalytiques et les conditions opératoires de tests catalytiques. Dans notre cas, le catalyseur utilisé comporte du nickel sur un support d'alumine stabilisé; les sites possibles sont les suivants:

- l'activation du support par la vapeur produit des sites hydroxyles [Dydykina et coll., 1972].

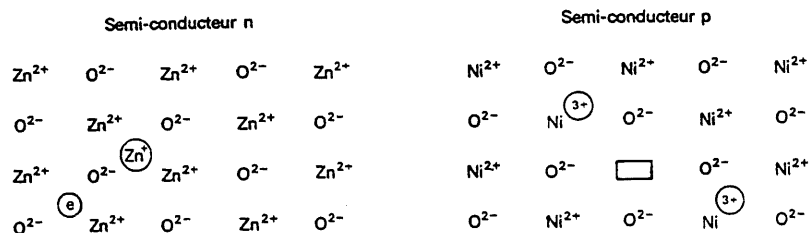


- la réaction de la vapeur avec le nickel sur la surface produit des sites acides Bronsted [Deng et coll., 1980]

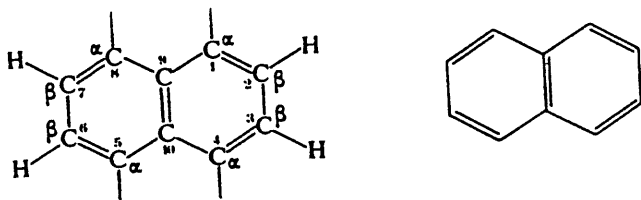


Bronsted acide

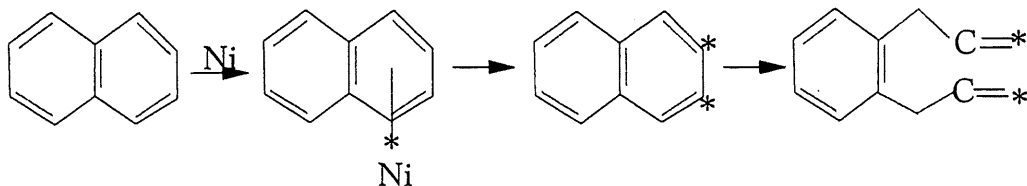
- les sites Ni^{2+} , Ni^{3+} et les radicaux libres O^\cdot , $\text{O}^{2\cdot}$ sont présents dans la configuration électronique de l'oxyde de nickel formé après calcination du catalyseur [Burton et coll., 1977].



Les radicaux libres O^\cdot , $\text{O}^{2\cdot}$ sont de puissants réactifs électrophiles qui peuvent s'introduire dans les régions à forte densité d'électrons et permettent l'ouverture du noyau aromatique. Dans le cas du naphthalène, la plupart des réactions ont lieu en position α , plus réactive que la position β [Haber et coll., 1982].

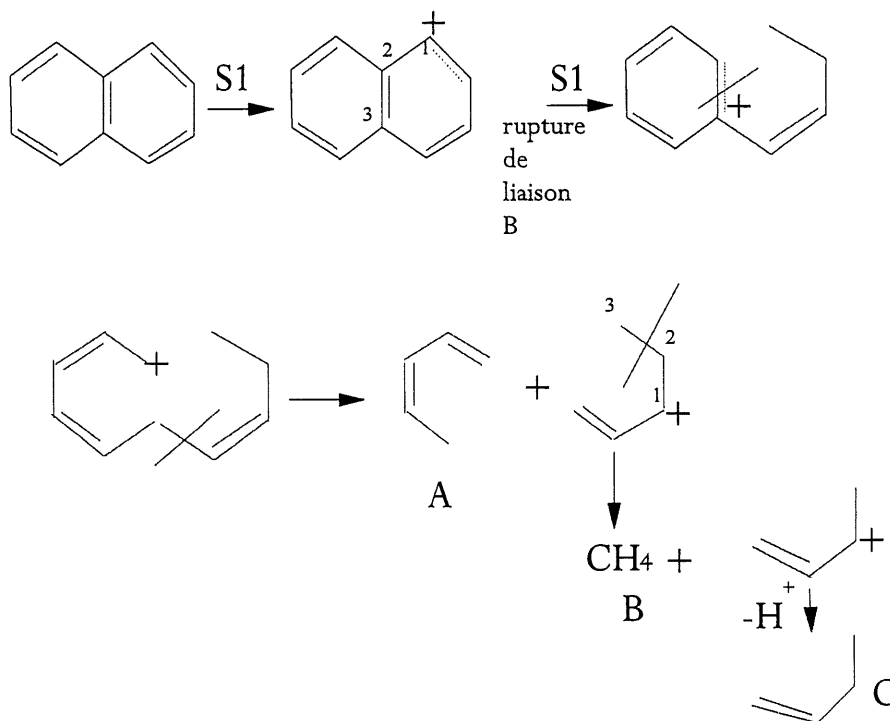


Les ions métalliques peuvent former avec le noyau aromatique un complexe π . La transformation du complexe π en complexe γ aboutit à l'ouverture du noyau aromatique [Duprez, 1982].



Compte tenu des sites analysés ci-haut, nous proposons un mécanisme qui comporte:

- la dégradation du naphthalène en petites molécules des paraffines et oléfines. Les sites responsables sont les radicaux libres et les ions métalliques présents sur l'oxyde de nickel;
- le reformage des hydrocarbures C_1 - C_4 en CO , CO_2 , et H_2 . Les sites hydroxyles seraient responsables de ce reformage. Le schéma de la figure 3.32 représente le mécanisme proposé.



En se basant sur le mécanisme de Rostrup[1973], les intermédiaires issus du craquage du noyau aromatique(a, b, c) réagissent sur les sites 1 et 2 pour former les produits finaux: CO , H_2 , et CO_2 . Les équations suivantes indiquent les étapes de réaction des intermédiaires.





Ce mécanisme peut être simplifié selon le schéma suivant:



Selon ce mécanisme , les principaux produits que nous pouvons obtenir par décomposition complète du naphtalène seront donc: H_2 , CO , CO_2 . La présence du CH_4 parmi les produits dépendra de la température de réaction, la production du méthane sera considérable pour de température inférieure à 750°C , par contre elle sera négligeable à de températures supérieure à 750°C .

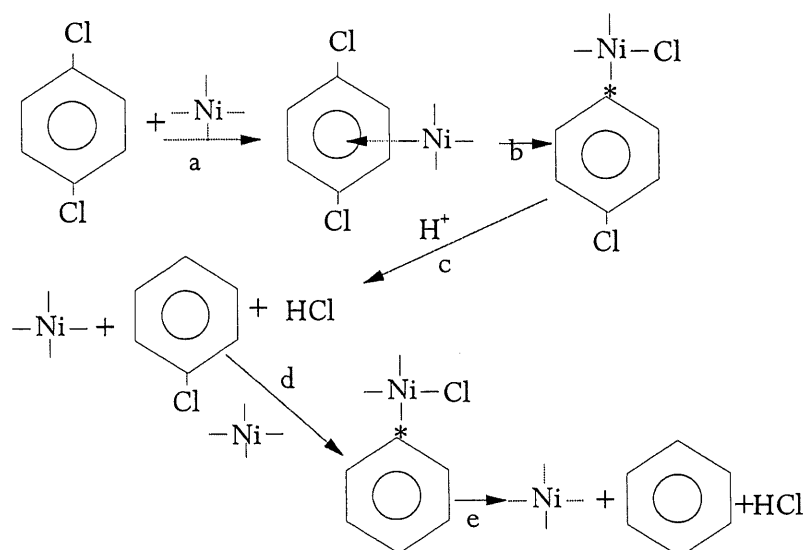
Ces hypothèses concordent avec les résultats que nous avons obtenus:

- l'analyse du produit liquide par NMR ne révèle pas la présence du benzène ou ses dérivés(toluène, xylène). Ceci confirme que la dégradation du naphtalène est complète.
- les hydrocarbures $\text{C}_2\text{-C}_4$ n'ont été pas détectés par analyse chromatographique en phase gazeuse. Ils constituent les produits intermédiaires qui ont été reformés en CO , CO_2 et H_2 .
- la production du méthane est inférieure à 1% pour les températures supérieure à 750°C ; par contre entre 600 et 700°C , le méthane varie de 3.5% à 1.3%.

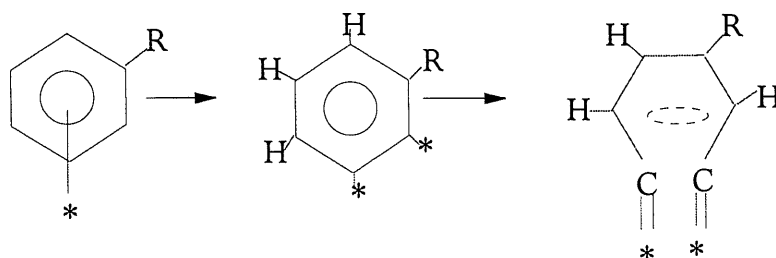
7.3 Mécanisme possible pour le reformage de Dichlorobenzène

Le mécanisme que nous proposons comporte 3 étapes : la déchloration, l'ouverture du noyau aromatique et le reformage des hydrocarbures légères (C_1-C_4).

Du point de vue thermodynamique, la déchloration est favorisée par rapport à la scission C-C (C-Cl: 339KJ/Mol; C-C: 347KJ/mol), par conséquent elle constitue donc la première étape du mécanisme. Les sites sur le nickel (Ni^+ , O^{2-} , H^+) sont probablement responsables de la déchloration selon le schéma suivant :



- La deuxième étape consiste à l'ouverture du noyau aromatique selon le schéma ci-dessous. Les sites responsables sont les sites métalliques et les radicaux libres [Duprez, 1982].

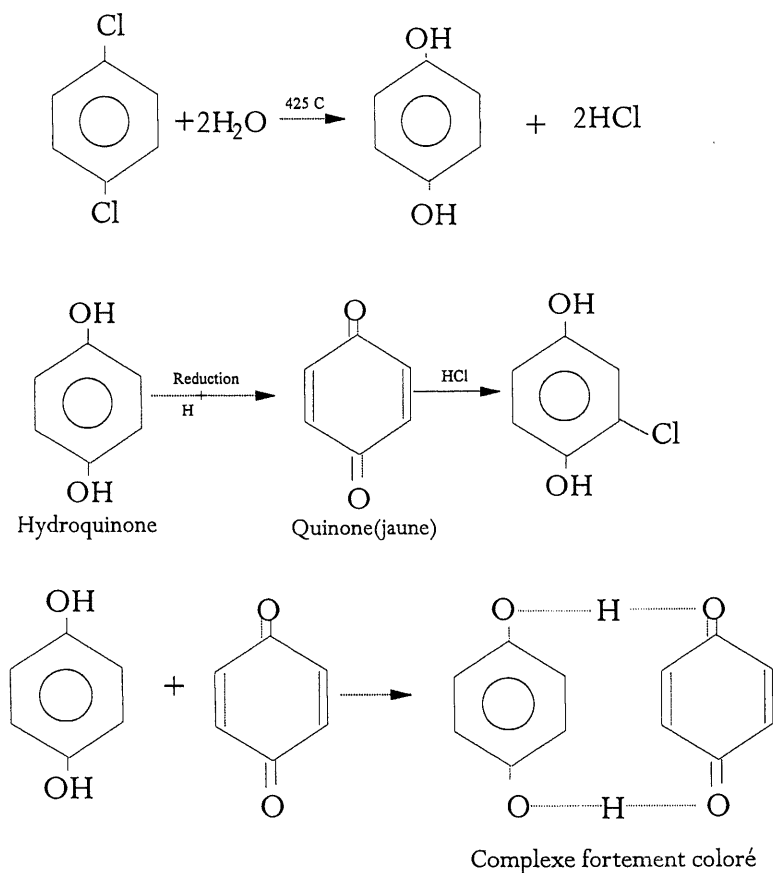


- La troisième étape consiste au reformage des coupes légères C₁-C₄ sur les sites hydroxyles.

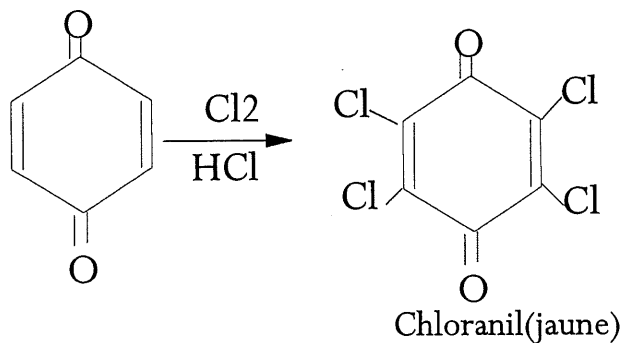
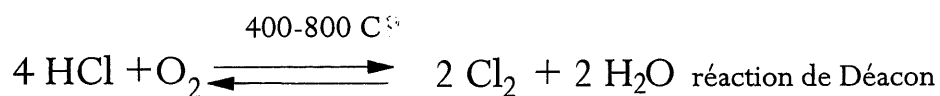


Avec M : sites sur le métal; S-O-S : sites associés au support

Il est aussi important d'explorer les réactions secondaires pouvant avoir lieu lorsqu'on opère à des températures relativement faibles (inférieure à 750°C). Les réactions suivantes sont possibles [Noller et coll., 1980] :



La présence de ces composés explique la coloration (vert-jaune) du liquide résiduel issu du reformage à la vapeur du dichlorobenzène lorsque la température d'opération est inférieure à 800°C. Par ailleurs la présence de l'oxygène dans le système de reformage peut conduire à la formation du chloranil (un organo-chloré fortement coloré et toxique). Ce cas est probable lors du reformage du gaz issu de la gazéification, car ce gaz contient une petite quantité d'oxygène. Le schéma conduisant à la formation du chloranil peut être présenté comme suivant :



CONCLUSION GÉNÉRALE

*" Il y a un temps pour toute chose sous les cieux:
un temps pour planter, et un temps pour arracher ce qui a été planté;
un temps pour pleurer, et un temps pour rire;
un temps pour se lamenter, et un temps pour danser;
un temps pour se taire , et un temps pour parler..."*

Ecclésiaste 3:1-8

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le reformage catalytique nous a permis d'étudier les réactions de la décomposition du naphthalène, du dichlorobenzène et des goudrons issus de la gazéification de la biomasse.

Nous avons étudié les effets du ratio molaire vapeur/naphthalène, du MHSV (vélocité spatiale massique par heure), et de la température de réaction sur le reformage à la vapeur du naphthalène dans un lit fixe, au moyen d'un catalyseur commercial GB-98 (NiO-CoO-CuO/SiO₂).

Nous avons observé une diminution de la formation de coke et de la sélectivité en CO avec l'augmentation de la vapeur d'eau; une augmentation de la conversion et du dépôt de coke avec la température et le temps de résidence. Les conditions d'opérations que nous avons optimisées, durant la première partie de notre thèse, sont les suivantes: température de réaction (750°C); le ratio molaire vapeur/naphthalène (16); et un temps de résidence de 0.55 sec. Dans ces conditions la conversion du naphthalène atteint 100%, le rendement total en gaz est de 75%. Le dépôt de coke et la perte en poids du catalyseur constituent les deux principales raisons de la baisse du rendement durant l'étude de durée de vie du catalyseur commercial.

Dans la seconde partie de notre thèse, nous avons effectué une optimisation de la composition chimique et des conditions de préparation des catalyseurs par une étude détaillée de l'influence de la teneur en nickel et en chrome; de l'effet de la stabilisation de l'alumine et la température de calcination.

Cette étude a démontré qu'il existe une relation entre l'activité catalytique et la teneur du nickel. La teneur optimale de nickel est de 15%; au delà de 15%, la conversion diminue. Cette chute de rendement est liée à la diminution du taux de dispersion de nickel avec l'augmentation de sa teneur [Bartholomew, 1976]. Le rôle de nickel est de permettre l'ouverture du noyau aromatique par la formation d'un complexe π entre le noyau aromatique et le métal [Duprez, 1984]. Ce rôle de nickel a été mis en évidence quand nous avons comparé les résultats de reformage sur le catalyseur à base de nickel (la conversion est supérieure à 90%) avec les résultats obtenus sur la zéolite (X%=64) et la dolomite (X%=55).

Cette étude fait ressortir l'influence de la température de calcination sur la résistance mécanique et l'activité du catalyseur. En augmentant la température de calcination, le NiO présent sur la surface du catalyseur réagit avec le support pour former une structure spinelle

NiAl_2O_4 dont la présence au sein du catalyseur, augmente sa résistance mécanique; d'autre part, le remplacement d'une partie de l'oxyde de nickel par le spinel provoque une diminution des sites responsables du craquage et de reformage, conséquemment il en résulte une baisse du rendement du gaz au profit des réactions secondaires de formation de coke [Bartholomew, 1980].

Lors de la stabilisation de l'alumine par différents oxydes (MgO , TiO_2 , La_2O_3), nous avons observé que: l'interaction entre l'alumine et l'oxyde de magnésium produit un spinel MgAl_2O_4 ; ce spinel augmente la résistance mécanique. Nous avons optimisé la température de stabilisation (750°C) et la teneur de MgO (10%) pour contrôler la concentration du spinel dans le catalyseur.

Le rôle de l'oxyde de lanthane a été mis en évidence, d'une part, par une diminution assez considérable de coke qui est passé de 1.4g/h à 0.5g/h et d'autre part par une augmentation du rendement en gaz de l'ordre de 5%. Cette amélioration est liée à la neutralisation des certains sites acides forts par l'oxyde de lanthane [Kawagoshi, 1977].

Nous avons aussi observé que l'oxyde de titane constitue un poison pour l'alumine [Wei Zhao Bin, 1991]. La présence de TiO_2 fait baisser la conversion et le rendement de l'ordre de 10%. Cet empoisonnement est surtout mis en évidence par la destruction de la structure de l'alumine.

Dans la troisième partie de notre thèse, nous avons étudié le reformage à la vapeur de l'ortho et para dichlorobenzène. Les conditions optimales pour la destruction du dichlorobenzène seraient: un temps de résidence de 0.55s; un ratio massique $\text{H}_2\text{O}/\text{DB}$ de 6.5; une température de 800°C . La conversion du DB atteint 100% et le rendement du gaz est 93%.

L'effet bénéfique du chrome a été mis en évidence dans cette étude en comparant les spectres de diffraction X des catalyseurs avec et sans chrome après le test de reformage du DB. Le chlore a été identifié seulement dans le catalyseur sans chrome; il apparaît donc que la présence du chrome dans le catalyseur empêche les attaques des sites métalliques par les composés chlorés.

Dans le cadre de cette thèse, les méthodes de caractérisation suivantes ont été utilisées: le XRD, le MEB, le BET, et DTA. Nous avons observé, par XRD:

- que le mélange alumine+ MgO présente une structure bien cristallisée et que le spinel MgAl_2O_4 est identifié à partir de 750°C ;
- le traitement de l'alumine par l'oxyde de titane provoque une dé-cristallisation de l'alumine.

Par DTA, nous avons observé que le catalyseur mis au point durant cette recherche présente une bonne stabilité thermique par rapport à la dolomite, zéolite et au catalyseur commercial GB-98.

Par MEB, nous avons observé une répartition homogène de Ni, Mg, La, Cr sur la surface catalytique.

Par BET, nous avons observé que le spinel MgAl_2O_4 joue un rôle dans la conservation de la surface spécifique de l'alumine. En comparant les surfaces spécifiques de l'alumine non calciné ($81.8 \text{ m}^2/\text{g}$), de l'alumine calciné à 800°C ($58 \text{ m}^2/\text{g}$), et du mélange alumine +MgO ($72.8 \text{ m}^2/\text{g}$); il apparaît que le spinel empêche la transformation de la structure de l'alumine provoquée par la température de calcination [Chan, 1984].

La phase finale de notre thèse a porté sur l'application du catalyseur mis au point pour le reformage des gaz issus de la gazéification de la biomasse. Nous avons observé que le reformage catalytique est un procédé qui permet la conversion des goudrons et des gaz issus de la gazéification à un gaz de synthèse ou à un gaz pour la production d'hydrogène. La sélectivité en hydrogène atteint 30% et le ratio H_2/CO varie de 3 à 8.

Les conditions optimales pour cette étude seraient: une température de 800°C , ratio massique $\text{H}_2\text{O}/\text{goudrons}$: 6 (soit un ratio molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{\text{goudrons}} = 6.6$), et un temps de résidence de 0.55s.

Cette étude a aussi démontré, par XRD, que les catalyseurs utilisés lors de tests à l'échelle pilote, n'ont pas été contaminés par le chlore aussi bien que par les métaux. Ceci montre que le catalyseur développé durant notre recherche possède les propriétés favorables pour rendre plus efficace le reformage des goudrons issu de la gazéification de la biomasse.

Comparativement aux catalyseurs actuellement disponibles, le catalyseur optimisé permet une conversion totale du naphthalène, du dichlorobenzène et des goudrons présents dans les gaz issus de la gazéification de la biomasse. Par ailleurs, il permet de traiter simultanément, à haute température, les HAPs et les PCDD/F, en ne requérant que l'injection de vapeur d'eau.

La régénération du catalyseur se fait par brûlage de coke et permet d'étendre sa durée de vie. L'applicabilité de ce catalyseur déborde largement le cadre du traitement de la biomasse; il peut être utilisé pour la valorisation des fractions lourdes d'aromatiques issues du craquage catalytique du pétrole.

Les recherches d'antériorités effectuées au bureau des brevets des États-Unis ont prouvé que le catalyseur optimisé durant cette recherche constitue une innovation. Un brevet a été obtenu au Canada (Patent no. 2,114,965). Le numéro de la série d'application aux États-Unis est : 08/382,992.

BIBLIOGRAPHIE

- Altwickier, E.R., and Behrooz, S.** *Formation of polychlorinated dioxins, furans, benzene and phenols in the post-combustion region of a heterogeneous combustor. Effect of bed material and post-combustion temperature.* Environ. Sci. Technol., 29, No 5, p.1156-1162, 1995.
- Altwickier, E.R.; Schonberg, J.S.** *Polychlorinated dioxin/furan formation in incinerators.* Hazardous waste and hazardous materials, vol. 7, No 1, p.73-87, 1990
- Altwickier, E.R.** *Dioxin/furan in incinerators . Laboratory and modeling studies and technical issues remaining.* 3RD international conference on municipal waste combustion , March 30-April 2, Williamsburg, 1993.
- Altwickier, E.R.; Konduri, R., Lin, C.; Milligan, M.** *Kinetics and mechanistic studies of formation of dioxin /furan.* Chemosphere, 25(12), p.1935, 1992.
- Amenomiya, Y.; Pleizer, G.** *Alkali-promoted alumina catalyst: water-gas shift reaction.* J.Catal., 76, p.345, 1982.
- Andrew, S.P.S.** *Preparation of catalysts*, Jacobs and Poncelet(Eds), p.429-444, Elsevier, Amsterdam 1976.
- Bacaud, R., and Bussiere, P.** *Mossbauer spectre investigation of the role of Tin in Platinum -Tin reforming catalysts.* J. Catal. 69, 399-409. 1981.
- Bachovin, D.M., and Alvin , M.A.** *A study of high temperature removal of alkali in a pressurised gazification system.* In proceeding of the Seventh Annual Gazification and Gas Stream Clean-Up System Review Meeting. M.R., Ghata(eds) Morgantown, WV, U.S.A., pp. 495-504, 1987.
- Bain, R.L.** *Chemical conversion research branch , milestone completion report.* National Renewable Energy Laboratory, 33p., Octobre 1991.
- Bakhsi, N.N.; Eager, R.L.** *Effect of steam addition on catalytic upgrading of canola oil.* Catalysis on the Energy scene; S. Kaliaguine and A.Mahay(eds)., p.85-92, Elsevier Science Publishers, 1984.
- Balashova, S.A.; and Slovokhota, T.A.** *Steam reforming of cyclohexane ., Kinet. Katal., 7, p.303, 1966.*
- Ballshmiter, K., and Zoller, W.** *Occurrence and absence of PCDD/F in fly ash from municipal incinerators.* Chemosphere 12, p.585-594, 1983.
- Bartholomew, C.H.** *Chemistry of Nickel-Alumina catalysts.* J.Catal. 45, 41-53, 1976.

Bartholomew, C.H., and Weathebee, G.D. *Effects of carbon deposits on the specific activity of nickel bimetallic catalyst.* Chem. Eng. Comm. vol.5, p.125-134, 1980.

Bartholomew, C.H., and Fowler, R.W. *Activity, adsorption and sulfur tolerance studies of fluidized bed methanation catalysts.* Ind. Eng. Prod. Res. and dev., 18, 339, 1979.

Bartholomew, C.H., and Craig, K.V. *Effects of support on the kinetics of carbon hydrogenation on nickel.* J. Catal. 91, p.78-84, 1985

Bartholomew, C.H., Donald, G.M., *Determination of metal crystallite size and morphology in supported nickel catalysts.* J.Catal. 67, p.186-206, 1981.

Bernado, C.A., Lacava, A.I. *Studies of deactivation of metals by carbon deposition.* Carbon, 20, 219-223, 1982.

Bernado, C.A.; and Alstrup, I. *Carbon deposition and methane steam reforming on silice supported Ni-Cu catalysts.* J.Catal. 96, 517-534, 1985.

Bhatta, K.S.M.; and Dixon, G.M. *Steam reforming of n-butane.* Trans. faraday Soc., 63, 2217, 1967.

Bilodeau, J.F. *Modélisation numérique de la gazéification de la biomasse en lit fluidisé.* Université de Sherbrooke, 139p., 1991.

Bonneau, L., Arnout, K., and Duprez, D. *Steam reforming of 1-methylnaphthalene on Nickel-tungsten Alumina catalysts.* Applied Catalysis, 74, 173-190, 1991.

Boufeldja, B., José Carré. Guide: Biomasse, Énergie. Collection Études et filières, 1994, 320p.

Boyd, S.A.; and Mortland, M.M. *Dioxin radical formation and polymerisation on Cu(II)-smectite.* Nature 316, p.532-535, 1985.

Brown, M.D.; Baker, E.G., Mudge, L.K. *Evaluation of process for removal of particulates, tars and oils from biomass product gases.* Proceeding of Energy from Biomass and Wastes., Washington, DC, 1986.

Brown, R.R.; and Howard, J. *Occurence and measurement of polynuclear aromatic hydrocarbons.* Symposium on the chemistry. Am.Chem.Soc. Div.Pet. Chem. Prepr, 20, p.785, 1975.

Buekens, A., Bridgwater, A.V., and Maniatis, K. *Fluidized bed gasification of biomass.* EPE, Rev. Energ. Primaire, 17(3-4), 35-39, 1982.

Burton, J.J., and Garten, R.L. *In advanced materials in catalysis* . J.J Burton(eds). New York, p.33, 1977.

Buser, H.R. *Formation of PCDF and PCDD from the pyrolysis of chlorobenzenes.* Chemosphere, 8, p.415, 1979.

Calderbank, P.H. *Oxydation of naphthalene over V_2O_5 catalyst.* Ind. Chemist. 28, 291, 1952.

Campbell, C.I., and Goodman, D.w. *K-promoted Rh/SiO₂ catalyst activity.* Surf. Sc. 122, 413, 1982.

Carl, R.N. *Chemistry of organic compounds.*, 3rd edition, p. 556, Saunders company, Philadelphia and London.

Cattabeni, F., and Cavallero, A. *Dioxin toxicological and Chemical aspects.*, G.Galli(Eds) Medical and Scientific books, Halsted Press/ J.Wiley and Son Inc., New York, 1978.

Chai, G.Y., and Falconer, J.L. *Alkali promoters on supported Nickel : effect of preparation and alkali concentration.* J. Catal., 93, 152, 1985.

Chan, S.S., and Dispenziere, N.L. *Lazer Raman characterization of alumina.* Catalysis on the Energy scene, p.259, Kaliaguine and Mahay(Eds), Elsevier Sc. Publishers, Amsterdam, 1984.

Chang, Y.H. *A mathematical model for the gasification of a sample particle of coal.* Ind.Chem. Eng., 28, 520-526, 1988.

Chauvel, A., and Lefebvre, G. *Le vapocraquage et les BTX.*, Publication de l'I.F.P, société des Éditions Technip, Paris, 1980.

Chechiewicz, S., and Lopez, P.J.M. *Studies of K-promoted Rh/SiO₂ catalyst* . Appl. Catal., 12, 331, 1984.

Chen, Y.N., Garwood, W.E. *Some catalytic properties of ZSM-5, a new shape selective zeolite.* J.Catal., 52, 453, 1978.

Chen, I.W., Fan, L.C. *Effect of alkali and alkaline earth metals on the resistivity to coke formation and sintering of Nickel-Alumina catalysts.* Ind. Eng. Chem. Res. 29, p.534-535, 1990

Chiu, C., and Thomas, R.S. *Polychlorinated hydrocarbons from power plants, wood burning and municipal incinators.* Chemosphere, 12, p.607-616, 1983.

Corella, J.; herguido, J., and Gonzalez, J.S. *Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidised bed at a small pilot scale.* Ind .Eng. Chem. Res., 31, 1274-1282, 1992.

Corella, J., and Aznar, M.P. *Steam gasification of biomass in fluidised bed with a secondary catalytic bed.*, Trans, Biomass for energy and Industry, 5th Ec Conference in conversion and utilisation of biomass, Vol.2, Grassi (eds), Elsevier Applied Science, London, 1749-1754, 1990.

Corella, J., and Aznar, M.P. *Improved steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidised bed with commercial steam reforming catalysts.* Ind.Chem. Res., 32, 1-10, 1993.

Corella, J.; Aznar, M.P.; Cebrian, N.; Iglesias, J.I., and Martinez, M.P. *Pyrolysis and gasification* ., Ferro, G.L.(ed.), Elsevier Applied Science, London, 264, 1989.

Czuczwa, J.M., and Hites, R.A. *Environmental fate of combustion generated polychlorinated dioxins and furans.* Environ. Sc. Technol. 18,444-450, 1984.

De Maria, F., and Longfield, J.E. *Reaction kinetics and a method for scale-up of fluid bed for the oxidation of naphthalene.* Ind. and Eng. Chem., Vol. 53, 4, p. 259-266, April 1961.

Deng, J.Z., and Wang, G.J. *Fondamentals of catalysis effects*(Cui hua zuo yong chi chu).,Deng,J.Z(Eds) Beijing Chu ban she, p.259, 1980.

Derouane. *IR studies of the nature of the acid sites of ZSM-5 zeolites modified by steaming.* J.Catal. 110, p.404, 1988.

Dimetrio, P.; Elena, C., and Marina, L. *Degradation of octachlorodibenzofuran et dibenzo-p-dioxin: Kinetics and mechanism.* Environ. Sc. Technol., 29, 577-585, 1995.

Dixon, L.C., and Hutzinger, O. *Quantitative comparison of " de novo " and precursor formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins under simulated municipal solids wastes incinerator post combustion conditions.* Environ. Sc.Technol., 26, No 2, p. 1822-28, 1992.

Donnot, A.; Magne, P., and Deglise, X. *Kinetics of wood tar pyrolysis of pine bark.*, trans, 3rd E.C. conference , Venice, Italy, mars 1985.

Donnot, A.; Magne, P., and Deglise, X. *Flash pyrolysis of tar from pyrolysis of pine bark.* J.Anal. and Appl. pyrolysis, 8, 4012-4014., 1985.

Duprez, D., and Miloudi, A. *Steam dealkylation of aromatic hydrocarbons.* J. Catal. 75, 151, 1982.

Duprez, D., and Miloudi, A. *Selective steam reforming of aromatic hydrocarbons.* J. Catal., 90, 292-304, 1984

Dydykina, G.V., and Robinovich, G.L. *Steam reforming of aromatic hydrocarbons.* Kinet. Katal., 12, 703, 1972.

Edgerton, S.A., and Czuczwa, J.M. *Ambiant air concentration of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and furans: sources and health risk assessment.* Chemosphere, 18, 1713-1730, 1989.

Edwin, K.R., Tansukhlal, G. *Steam reforming of polycyclic hydrocarbons.* U.S.A Patent 4,053,531 , 1975.

Egan, C.J., and Sullivan, R.F. *Hydrocracking of polycyclic aromatic hydrocarbons on acidic catalysts.* J.Catal., 3, 183, 1964.

Fangmark, I.; Marklund, S., and Rappe, C. *Influence of combustion parameters on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin, dibenzofurans, benzene, and biphenyls and polyaromatics hydrocarbons in a pilot incinerator.* Environ. Sc. Technol. 27, 1602- 1610, 1993.

Figueredo, J.L. *Gasification of carbon deposits on catalysts and metals surfaces .* Fuel, 65, 1377-1382, 1986.

Figueredo, J.L., and Orfao, J.J. *Carbon deposits on metal catalysts : mechanism of formation and gasification.* Catalysis today, 5, 385-393, 1989

Flinn, R.A.,and Larson, O.A. *The mechanism of catalytic hydrocracking.* Ind.Eng. Chem. 52, p.153, 1960.

Freidel, I.M. *Catalytic destruction of chlorinated organics including PCDD/F in the flue gas from waste incinerators.* Incineration Conference Proceeding, Albuquerque, N.M, May, 1992.

Gadalla, A.M., and Sommer, M.E. *Carbon dioxide reforming of methane on nickel catalysts.* Chem. Eng. Sci. 44(12), p.2825-29, 1989.

Garcia , X.A., and Huttinger, K.J. *Steam gasification of naphtalene as a mpdel reaction of homogeneous gas/gas reaction during coal gasification.* Fuel, 68, 1300-10, 1989.

Gariepy, R., Proulx, A.L., and Violette, R. *Reduction des émissions des HAPs des salles des cuves sodeberg., Alcan Ltee, 6th colloque des substances organiques toxiques , Montréal, mai, 1994.*

Gizzi, F., and Reginato, R. *PCDD and PCDF in emission from an urban incinerator.,* Chemosphere, 11, p.577-583, 1982.

Graboski. M. *Kinetics of char gasification reactions.* Biomass gasification, principles and technology, p.155, Reed(eds), 1981.

Grenoble, D.C. *The chemistry and catalysis of the water /toluene reaction. The role of support and kinetics analysis.* J.Catal. 51, 212, 1978.

Grenoble, D.C. *Steam reforming of toluene. The specific activity and selectivity of the group 8 metals supported Al_2O_3 .* J. Catal. 51, 203, 1978.

Griffin, D.R. *A new theory of dioxin formation in municipal solid waste combustion.* Chemosphere, vol.15, p.1987-1998, 1986.

Grindley, T. *Sidestream Zinc ferrite regeneration testing. In proceeding of the 7th Annual Gasification Review Meeting.* M.R.Ghate (eds) pp, 567-578, 1987.

Gulari, E., Dun, J.W. *The effect of pretreatment conditions on the activity and selectivity of titania supported Molybdenum catalysts.* Chem. Eng. Comm. vol 48, p.165, 1986.

Gullet, K.B., Lemieux, P.M., and Dun, J.E. *Role of combustion and sorbent parameters in prevention of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans formation during waste combustion.* Environ.Sci. Technol., 28., 107-118, 1994.

Guy Drouin. *Contrôle des COV et COC par incinération régénérative.* 6th colloque des substances organiques toxiques, Montréal, mai, 1994.

Haber, J. *Catalytic cracking of naphthalene hydrocarbons on dolomite.* Appl. Catal. 3, p. 255, 1982.

Henrik, A., and Bjorkman, E. *Catalytic cracking of naphthalene on dolomite.* Advances in thermochemical biomass conversion, Conference Interlaken Switzerland May 11-15, 1992.

Henrik, A., and Bjorkman, E. *Laboratory and pilot scale gasification : hot gas clean up process for RDF disposal and energy recovery.* Studsvik Energy S-611, 82, Nykoeping, sweden

Hill, G.R., and Qader, S.A. *Steam reforming of polycyclic hydrocarbons.* Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem., 93, 1972.

Hutzinger, O., and Choudry, G.G. *Mechanistic aspects of the thermal formation of halogenated organic compounds including polychlorinated dibenzo-p-dioxin.*, Gordon and Breach science Publishers, London, part II, 1983.

Jean Pierre Martin. *Compte rendu des visites au G.R.T.P.C(Sherbrooke) et à Golden, Colorado,* Novembre 1993.

Jerry, L.J, and Shirley, B.R. *Thermal conversion of solid wastes and biomass.*, p. 380, Jerry and Shirley editors. ACS Symposium Series, Washington, D.D, 1980.

Johnson, J. *Relationship between the gasification reactivities of biomass and the physical and chemical properties of biomass.* ACS Division Fuel Chemistry Preprint, vol.20(4), p.185, 1975.

Kaliaguine, S., Rahman, I. *Spectroscopic and catalytic study of P-modified ZSM-5.* J. Catal., 112, 453, 1988.

Karasek, F.W., and Beard, A. *Formation of polychlorinated dibenzofurans by chlorination and de novo reactions with FeCl₃ in petroleum refining process.* Environ. Sc. Technol. 27, No 8, p.1505, 1993.

Karasek, F.W., and Dixon, L.C. *Formation of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in incinerator.* Science, 237, p.754-56, 1987.

Kasoaka, S., and Watanabe, T. *Steam reforming of alkylaromatic.* Nyppon Kagaku Kaishi, 8, 1418, 1975.

Kawagoshi, H., Hitachi, M., and Katsuta, F.N. *Process for steam reforming of hydrocarbons.* U.S.A Patent, 4,0060,498, 1977.

Keading, W.W., Chen, N.Y. *Aromatic reactions over shape selective molecular sieve zeolite catalysts.* J. Am. Chem. Soc. 101, 6783, 1979.

Kesraoui, S., and Blackmond, D.G. *Adsorption and reaction of CO and H₂ on K- promoted Rh/SiO₂.* J.Catal., 105, p.432, 1987.

Kim, C.J. *Noble metal catalysed water hydrocarbons reaction.* J. Catal., 52, p.169, 1978.

Klicius, R., and Finkelstein, A. *Directives canadiennes sur le fonctionnement des incinérateurs de déchets solides et sur les émissions.* Octobre 1988.

Komiyama, and Harnsberger, H.F. *Concentration profiles in impregnation of porous catalysts :Nickel on alumina.* J.Catal., 63, p.35, 1980.

Kong Xiao Dong. *Preparation of catalyst by impregnation.* Journal of Catalysis(Cui Hua Xue Bao), Vol. 16(1), p.25, 1991.

Kochloefl, L. *Steam reforming of hydrocarbons.* Sixth International Congres on Catalysis, London 1976.

Kunzru, D., and Basu, B. *Catalytic pyrolysis of naphtha.* Ind.Eng.Chem.Res., 31, 146-155, 1992.

Kurkela, E., and Latikainen, J. *Removal of particulates and alkali metals from pressurized fluid bed gasification of peat and biomass gas clean up for turbine applications.* Technical research center of Finland, 23p.

Kuwabara, K. *Development of entrained flow gazification combined cycle power generation technologies.* SunShine Journal, 7(1.2), 59-69, 1986.

- Lacava, A.I., and Caraballo, M.** *Coke formation on metal surface.* ACS Symposium Series, 202, Washington Dc, p. 109-121, L.f Albright and Baker Editors, 1982.
- Lahaye, J., and Prado , G.** *Nucleation and growth of carbon black particules during thermal decomposition of benzene.* Carbon, 12, 27-33, 1974.
- Langeveld., A.D., and Miemantsverdriet, J.W.** *Coke formation on Platinum metals studied by auger electron spectroscopy and secondary ion mass spectroscopy (SIMS).* Fuel, Vol. 65, no 10, p. 1396, Octobre 1986
- Laramée, L.** *Épuration des particules fines émises lors de la conversion thermique de résidus et de biomasse.* Université de sherbrooke, 179p., 1994.
- Laurendeau, N.** *Heterogeneous Kinetics of coal char gasification and kinetics .* Progres In Energy Combustion Science., vol. 4, p.222, 1978.
- Leach, B. E.** *Applied industrial catalysis*, p.397, New York vol. 3, Edited by Bruce .e.Leach, 1984.
- Leftin, P.H., Kashinath, Z.P.** *Steam reforming catalyst.* U.S.A patent 4.539, 310, Sep. 3, 1985
- LePage, J.F.** *Catalyse de contact: Conception, préparation, et mise en oeuvre des catalyseurs ;* Paris: Éditions Technip, 1978, p.285.
- Leva, M.** *Fludization*, Mc Graw-Hill, New York, p.62-65, 1959.
- Lippert, T., and Wokaun, A.** *Formation of chlorinated dibenzodioxin and furans in incinerator.* Environ. Sc. Technol. 25, 1485-89, 1991.
- Liu Jin Xiang.** *Effect of Si/Al ratio on formation of coke.* Journal of Catalysis (Cui hua xue bao)., vol.9, 2, 1988.
- Lowry, H.H.** *Chemistry of coal utilisation.* Supplementary volume. Wiley, 1963.
- Lustenhouver,J.W.A.,and Hutzinger,O.** *Chlorinated dibenzo-p-dioxin in incinerator effluents.* Chemosphere, 9, 501-522, 1980.
- Menzie, A.C., Santodonato, J.** *Exposure to carcinogenic PAHs in the environment.* Environ.Sc.Technol. Vol.26, 7, p.501 , 1992.
- Michael, T.K., and Lapinas, A.T.** *Hydrocracking of fluorene. Reactions pathways, kinetics and mecanisms.* Ind .Eng. Chem. Res., 30, 42-50, 1991.

Michael, C.S., Phillip, E.S. *Reactions of polycyclic alkylararomatics. 1. Pathways, kinetics and mechanisms for 1-dodecyclopyrene pyrolysis.* Ind. Eng. Chem. Res. 30, 331-339, 1991.

Milligan, M.S. *Kinetic and mechanistic studies of the heterogeneous of polychlorinated dioxin and furan on incinerator fly ash.* Ph.D Thesis, Rennssler polytechnic Institute, Troy, N.Y., 1994.

Milligan, M.S.,and Altwicker, E.R. *The relationship between de novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p- dioxins and furans and low carbon gasification in fly ash.* Environ.Sci., Technol., 27, 1595, 1993.

Morita, Y. *Calcined dolomite.* J.Japan. Petrol. Inst., 214, 1978.

Mudge, L.K.; Gerber, M.A., and Wilcox, M.A. *Improved gasification by catalytic destruction of tars in biomass derived gases.* Presented at Thermochemical Conversion Review Meeting, Golden , Colorado, June 21 -22, 1988.

Narang, R.S., and George, A.E. *Pyrolysis and combustion of liquids and solids containing pentachlorophenol.* Chemosphere, vol.22, no.11, p.1029-1043, 1991.

Nihonmatsu, T., and Nomura, M. *Hydrocraking of asphaltene.* Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1726-34, 1991.

Numagushi, T. *Steam reforming of methane.* Ind. Eng. Chem. Res. 30, 447-453, 1991.

Parera, J. M; Pieck, C.L.,and Jablonski, E.L. *The burning of coke.* Catalysis today, 5, 463-472, 1989.

Pearce and Patterson, W.R. *Catalysis and chemical Process*, Wiley , New York, p.111, 1981.

Pekka, A.S., and Jukka, K.L. *Catalytic purification of tarry fuel gas with carbonate rocks and ferrous material.* Fuel, vol 71, p. 211-17, february 1992.

Pekka , A.S., and Bredenberg, J.B. *Catalytic purification of tarry fuel gas.* Fuel, 69, 1219-1225, 1990.

Pekka, A.S., and Kurkela, E. *Formation and catalytic decomposition of tars from fluidized bed gasification*, p.205, Advances in Thermochemical Biomass Conversion , vol. 1, edited by A.V. Brigwatwer; Blackie Academic and Professional , London, 1994.

Phillips, T.R. *The kinetics and mechanism of the reaction between steam and hydrocarbons over nickel catalysts in the temperature range 350-500°C.* J.Catal., 15, 223, 1969.

Qader, S.A. *Polycyclic hydrocarbon: steam reforming.* J. Inst. Pet. 59, 178, 1973.

- Qin Ying Shi.** *Effect of Si/Al on the acidity of zeolite catalyst.* Journal of catalysis(Cui Hua Xue Bao) 17(2), p.78, 1988.
- Reed, T.D.** *Biomass Gasification , Principles and Technology.* Solar energy Research Institute , Golden, Colorado, 401p., 1981.
- Ridler, D.E., and Twigg, M.V.** *Steam reforming .* In catalyst Handbook; chap.5., p.244-248 Twigg, M.V, Ed. London , 1989.
- Robertson, F.E.** *Biocombustibles*, Editions centre Buref, Place des Reflets, 15, Paris, 1979.
- Robinovich, G.L., and Maslyanski, G.N.** *Steam reforming of hydrocarbons.* Kinet. Katal. 12, 1567, 1971.
- Rostrup and Nielsen, J.R.** *Activity of Nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons.* J.Catal., 31, 173-199, 1973.
- Rostrup and Nielsen, J.R.** *Catalytic steam reforming .* In Catalysis Science and Technology; Anderson , J.R, Boudart, M., Eds.; Berlin , vol, 5, chap.1, 1984.Rostrup and Nielsen, J.R.
- Rostrup and Nielsen, J.R.** *Nickel catalyst for carbon free steam reforming of methane.* J.Catal. 85, 31-43, 1984.
- Safe, S.** *2,3,7,8-TCDD Biochemical effects.* Chemosphere, 12, 447-451, 1983.
- Sambrook.** *Steam reforming catalysts; Catalysts and method for their preparation.* U.S.A Patent 4,469,815, Sep. 4, 1984.
- Sambrook.** *Steam reforming catalysts; Catalysts and method for their preparation.* U.S.A Patent 4,530,918, Jul. 23, 1985.
- Sampath, B.S.** *Modelling of non catalytic gas-solid reactions.* Chem. Eng. Sci. 30, 125, 1975.
- Saxena, S.C., Henry, R.F.** *Particulates removal from high temperature, high pressure combustion gases.* Progres Engineering/combustion Science, vol., 11, p.193-197, 1985.
- Setzer, T.h., and Ellington.** *Catalysts for steam reforming.* U.S.A patent 4,414, 140, Nov.8, 1983
- Shaub, W.M., Tsang, W.** *Dioxin formation in incinerators.* Environ. Sc. Technol. 17, p.721-30, 1983.
- Shelstad, K.A., and Downie, T.** *Kinetics of the vapor phase oxidation of naphtalene over a vanadium catalyst.* Can. J. Chem. Eng. 38, 102, 1960.

Somorjai, G.A., and Davis, S.M. *Cyclohexene reaction on platinum crystal surfaces.* J.Catal., 65, p.78, 1980.

Song Dan Lee. *Effect of water vapor treatment on the acidity and structure of zeolite.* Journal of Chemistry and Catalysis(Hua Xue yu Cui Hua xue bao, 6(5), 389, 1985.

Song, S., Laukkairinen, A. *The effect of oxygen enriched burning in hazardous waste incineration.* Chemosphere, 24, p.249, 1992.

Steel, M.C.F., and Ross, J.R.H. *Mechanism of the steam reforming of methane over co-precipitated Nickel-Alumina catalysts.* J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1, 69, 101, p.10-21, 1973.

Stieglitz, L., and Klaus, J. *On the formation of polychlorinated aromatic compounds with copper chloride.* Chemosphere, 22, no. 11, p. 987-995, 1991.

Stiles, A.B., Wilmington, D. *Stabilized Nickel oxide chromite reforming catalysts.* U.S.A Patent, 3,645, 915, 1972.

Sullivan, R.F., Egan. C.J. *Reaction that occurs in the hydrocracking of certain aromatic hydrocarbons.* J.Am.Chem.Soc. 83; 1156, 1961.

Tamura, H., and Okuhara, T. *Effect of potassium and phosphores on the hydrogenation of CO over Alumina -supported Ruthenium catalyst.* J. Catal., 95, 41, 1985.

Tanaka, M., Ogasawara, S. *Infrared studies of the adsorption and the catalysis of hydrogen chloride on alumina and on silica.* J. Catal. 16, p.157, 1970.

Tassicker, O.J., and Drenker, S. *Pilot scale gas filtration at extreme temperature and pressure.* In proceeding of the international conference on advanced coal power technology and hot gas cleaning. Dusseldorf, Germany, Dec. 1987.

Teresita, F., Garetto, A. *Industrial regeneration of naphtha reforming catalysts contaminated by sulfates ions.* Ind. Eng. Chem.. Res. 31, 1283-88, 1992.

Teri, J.B. *Infrared study of the reaction of hydrogen chloride with the surface of Al_2O_3 and its effects on surface acid sites.* J. Phys. Chem. 70, 1482, 1966.

Ting-Chia Huang and Ben Chang Kang. *Kinetics study of naphthalene hydrogenation over Pt/Al_2O_3 catalysts.* Ind. Eng. Chem. Res. 34, 1140-1148, 1995.

Tomizawa, N., Iida, Y. *Hydrogen chloride removal from wastes gases.*, Jpn.Kokai. Tokkyio., JP 61, 174,926(Patent), 28 January 1985.

Topsoe, H. *Activity of Nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons.* J. Catal. 31, 173-197, 1973

Toshi 'ichi, Takematsu., Maude, C. *Coal gasification for IGCC power generation.*, p.41, IEA research, London , March 1991.

Vedrine, C.J., and Dejaifve, P. *Modernite zeolite : A comparative study of the formation and stability of coke deposits.*J Catal. , 70, 123, 1981.

Walters, W.R., and Luthy, R.G. *Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon.* Environ.Sci.Technol., Vol.18, No.6,1984, p.395

Wang Ren. *Morphology of coke from aromatic polycyclic hydrocarbons.* (Journal of Catalysis), Cui Hua Xue Bao, 9(1), 22, 1988

Wei Zhao Bin. Xin Qin and Guo Xie Xin . *Effect of TiO_2 modified Al_2O_3 and chemical behavior of $Pt/TiO_2-Al_2O_3$ reforming catalyst.* Cui hua xue bao (Journal of Catalysis), vol.12, no.4 ,p.256-260, 1991.

Westerholm, R.N., and Alsberg,T.E. *Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbon content on the emission of PAHs from gasoline -fueled automobile.* Environ. Sc. Technol., 22, 925-30, 1988.

Williams. *Methods of preparing a catalyst precursor comprised calcined Nickel -Aluminium compound.* U.S.A patent, 4,985,385., Jan. 15, 1991.

Wu Zi Nan. Fundamentals of petrochemicals technology(Ji ben you ji Gong yi xue). Wu Zi Nan(Eds), Shanghai, p.108 , 1990

Wu Zi Nan. *Zn modified ZSM-5 zeolite catalyst.* Journal of chemical Engineering and Catalysis(Shi you Hua Gong yu Cui Hua) 12(4), 185, 1983.

Yamashita. *High temperature stable catalyst and process for preparing same.* U.S. Patent 4, 738, 946, Apr. 19, 1988.

Yang Lee. *Effect of water vapor treatment conditions on activity of Mg-ZSM-5 zeolite.* Journal of Catalysis(Cui Hua Xue bao) 17(6), 349, 1988.

Yang Wei. *Mg, P, B-modified ZSM-5 zeolite catalyst activity.* Journal of Catalysis(Cui Hua xue Bao); 5, 7-13, 1984.

Yasuo, U., and Hatata, Y. *Formation of Nickel concentration profile in nickel /Alumina catalyst during post-impregnation drying.* J.Chem.Eng. Japan, 20, 117, 1987.

Yu , M.L., and Jeffrey, S. *Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls.* Environ. Sc. Technol., 29, no.3, p.837, 1995.

Zhu Guo Guan. *Poisoning of Nickel Catalyst.* *Journal of Catalysis*(Cui Hua Xue Bao) , 2, p.8-12, 1989.

Zwick, G., and Stieglitz , *On the" de novo" synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerator.* Chemosphere, 18, 1219-1226, 1989.

ANNEXE 1: Caractéristiques du catalyseur UCI GB-98



United Catalysts Inc.
Girdler and CCI Catalysts

Typical Chemical and Physical Properties

HYDROGENATION CATALYST

Effective: 9/4/84

Supersedes: 9/2/83

Catalyst Type G-98B Trimetallic Catalyst
Catalyst Form Tablets
Catalyst Size 1/8" x 1/8"

Chemical Composition

Weight %

Ni*	43.0	±	3.0
Co*	4.3	±	0.4
Cu*	4.0	±	0.4
SiO ₂	27-31		
Al ₂ O ₃	<0.40		
Fe ₂ O ₃	<0.20		
Na*	<0.10		
S*	<0.05		

LOI to Constant Weight at 1000°F* <10

Physical Properties

- A. Bulk Density, lbs./Cu.Ft* 50 ± 5
- B. Surface Area, m²/g* 240 (minimum)
- C. Nickel Specific Surface Area, m²/g* ... 55 (minimum)
- D. Crush Strength, minimum average* 7.0 lbs.

NOTE: The crush strength is done on sample dried one hour at 700°F and allowed to cool.

*Properties normally measured by Quality Control.

ANEXE 2:Exemple de calcul de bilan de matières sur le reformage du naphthalène

Réf: 71-2
Type de Catalyseur: GB-98

Tableau A.1 Données expérimentales

Débit d'eau	1.01 g/min
Débit du naphthalène	0.51 g/min
Poids du catalyseur frais	45 g
Poids du catalyseur après 2 heures de réaction	48 g
Température de réaction	750°C
Température du gaz à la sortie	23°C
Pression du système	1 atm
Volume du gaz formé(V ₁)	277 L/h
Naphthalène après réaction	0 g
Eau après réaction	22.8 g/h
Coke formé	1.5 g/h

$$\text{Volume du gaz corrigé}(V_2) = V_1 \times \frac{T_2}{T_1} = 277 \times \frac{273}{296} = 255.5 \text{ L/h}$$

Composition du gaz

Gaz	Masse moléculaire du gaz	Concentration molaire(%)	Volume partiel de chaque gaz (V ₂ *Conc.mol)	Nb. de mole de chaque gaz (V.P/22.4)	Masse(g) (Mole*M.M)
H ₂	2	24.7	63.1	2.8	5.6
N ₂	28	60.6	154.8	6.9	-
CH ₄	16	0.1	0.26	0.01	0.2
CO	28	7.5	19.2	0.85	23.8
CO ₂	44	7.6	19.4	0.86	37.8
C ₂ H ₄	28	-	-	-	-
C ₃ H ₈	44	-	-	-	-
Total					67.4

Vérification du bilan

	Entrée(g/h)	Sortie(g/h)
Naphthalène	30.6	0
H ₂ O	60.6	21.8
Poids total du gaz formé	-	67.5
Coke formé	-	1.5
Total	91.2	90.8

ANNEXE 3: Bilan de matières sur le reformage de dichlorobenzène

Réf: 94-02

Type de catalyseur BD-30

Tableau A.2 Données expérimentales

Débit d'eau	1.3 g/min
Débit de dichlorobenzène(DB)	0.2 g/min
Poids du catalyseur frais	45 g
Poids du catalyseur après réaction	47.18 g/2h
Température de réaction	800°C
Température du gaz à la sortie	25°C
Pression du système	1 atm
Volume du gaz formé(V ₁)	402 L/2h
DB après réaction	1.9 g/2h
Eau après réaction	87.37 g/2h
Coke formé	2.18 g/2h

$$\text{Volume du gaz corrigé}(V_2) = V_1 \times \frac{T_2}{T_1} = 402 \times \frac{273}{298} = 368 \text{ L/2h}$$

Composition du gaz

Gaz	Masse moléculaire	Concentration molaire(%)	Volume partiel de chaque gaz(V ₂ *conc.mol)	Nb. de moles de chaque gaz(V.P/22.4)	Masse(g) Mole*M.M
H ₂	2	6.8	25	1.12	2.24
N ₂	28	85.2	312.7	-	-
CH ₄	16	0.2	0.73	0.03	0.48
CO	28	5.2	19.1	0.85	23.8
CO ₂	44	2.1	7.72	0.34	14.96
HCl	36.5	-	-	-	-

Calcul du HCl formé

$$\text{HCl} = [\text{Entrée} - ((\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2) + \text{Coke} + \text{DB non transformé} + \text{qté d'eau après réaction})]$$

$$\text{HCl} = 180 - (41.5 + 2.18 + 1.9 + 87.4) = 47\text{g}$$

$$\text{Poids total du gaz} = 41.5 + 47 = 88.5 \text{ g}$$

Repartition des produits gazeux (en poids %)

H ₂	HCl	CH ₄	CO	CO ₂	Total
2.24	47	0.48	23.8	14.96	88.5 g
2.5%	53.1%	0.54%	26.7%	16.9%	

Vérification du bilan

	Entrée(g/2h)	Sortie (g/2h)
DB	24	1.9
H ₂ O	156	87.4
Poids total du gaz	-	88.5
Coke	-	2.2
Total	180	180

ANNEXE 4 Nomenclature et propriétés des catalyseurs synthétisés

Série 1

Catalyseur	Composition(% massique)								Séchage	Calcination
	Ni	Cr	K	Co	Ag	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO		
BD 01	19	5	4	-	-	47	26	-	110°C, 4h	750°C, 6h
BD 02	20	5	5	-	-	60	10	-	110°C, 4h	750°C, 6h
BD 03	40	-	-	5	5	20	30	-	110°C, 4h	750°C, 6h
BD 04	15	5	5	-	-	60	15	-	110°C, 4h	750°C, 6h
BD 05	15	5	5	-	-	60	-	15	110°C, 4h	750°C, 6h

Série 2 Effet de la concentration de nickel

Catalyseur	Composition(% massique)		Séchage	Calcination
	Ni	Al ₂ O ₃		
BD 06	5	95	110°C, 4h	800°C, 6h
BD 07	10	90	110°C, 4h	800°C, 6h
BD 08	15	85	110°C, 4h	800°C, 6h
BD 09	20	80	110°C, 4h	800°C, 6h

Série 3 Effet de température de calcination

Catalyseur	Composition(% massique)		Séchage	Calcination
	Ni	Al ₂ O ₃		
BD 08	15	85	110°C, 4h	800°C, 6h
BD 10	15	85	110°C, 4h	750°C, 6h
BD 11	15	85	110°C, 4h	700°C, 6h
BD 12	15	85	110°C, 4h	650°C, 6h
BD 13	15	85	110°C, 4h	600°C, 6h
BD 14	15	85	110°C, 4h	500°C, 6h
BD 15	15	85	110°C, 4h	450°C, 6h

Série 4 Effet du traitement thermique du support $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$

Catalyseur	Composition(%massique)			Température de stabilisation	Température de calcination
	Ni	Al_2O_3	MgO		
BD 16	15	60	25	650°C, 6h	600°C, 6h
BD 17	15	60	25	750°C, 6h	600°C, 6h
BD 18	15	60	25	800°C, 6h	600°C, 6h
BD 19	15	60	25	850°C, 6h	600°C, 6h

Série 5 Effet de la teneur en MgO

Catalyseur	Composition(%massique)			Température de stabilisation	Température de calcination
	Ni	Al_2O_3	MgO		
BD 17	15	60	25	750°C, 6h	600°C, 6h
BD 20	15	65	20	750°C, 6h	600°C, 6h
BD 21	15	75	10	750°C, 6h	600°C, 6h
BD 22	15	80	5	750°C, 6h	600°C, 6h

Série 6 Traitement du support $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ par La_2O_3 et TiO_2

Catalyseur	Composition(%massique)					Température de stabilisation	Température de calcination
	Ni	Al_2O_3	MgO	La_2O_3	TiO_2		
BD 23	15	65	10	10	-	750°C, 6h	600°C, 6h
BD 24	15	65	10	-	10	750°C, 6h	600°C, 6h

Série 6 Effet de la teneur en chrome

Catalyseur	Composition(%massique)					Température de stabilisation	Température de calcination
	Ni	Cr	Al_2O_3	MgO	La_2O_3		
BD 25	15	1	65	10	9	750°C, 6h	600°C, 6h
BD 26	15	5	65	10	5	750°C, 6h	600°C, 6h
BD 27	15	8	65	10	2	750°C, 6h	600°C, 6h
BD 28	15	10	50	10	15	750°C, 6h	600°C, 6h

Série 7 Effet des diamètres des particules

Catalyseur	Composition(%massique)					Diamètre	Température de calcination
	Ni	Cr	Al ₂ O ₃	MgO	La ₂ O ₃		
BD 29	15	5	65	10	5	4 mm	600°C, 6h
BD 30	15	5	65	10	5	3 mm	600°C, 6h
BD 31	15	5	65	10	5	2 mm	600°C, 6h
BD 32	15	5	65	10	5	1 mm	600°C, 6h

ANNEXE 5 Exemple de calcul de temps de résidence

Quelques définitions

$$MHSV = \frac{g_{naph}}{h} \times \frac{1}{g_{catalyseur}}$$

$$GHSV = \frac{V_{gaz}(T,P)}{h} \times \frac{1}{V_{cat}}$$

$$\theta = \frac{1}{GHSV}$$

Les conditions d'opérations:

- Masse du catalyseur: 45g
- débit de H₂O: 1.3g/min
- débit du PDB: 0.2g/min
- Température de réaction: 750°C
- Diamètre du reacteur: 2.24 cm
- hauteur du lit: 12 cm

Volume réel du lit catalytique

$$\text{Volume}_{\text{apparent du lit}} = \frac{\pi}{4} D^2 H = \frac{\pi}{4} \times 2.54^2 \times 12 = 60.8 \text{ cm}^3$$

$$\text{Densité du lit} = \rho_{\text{lit}} = \frac{M_{\text{lit}}}{V_{\text{lit}}} = \frac{45 \text{ g}}{60.8 \text{ cm}^3}$$

$$\text{Densité de particule} = \rho_p = \frac{M_p}{V_p} = \frac{0.027 \text{ g}}{\frac{\pi}{4} d_p^2 h_p} = \frac{0.027 \text{ g}}{\frac{\pi}{4} \times (2 \text{ mm})^2 \times 5.2 \text{ mm}} = \frac{0.027 \text{ g}}{16.33 \text{ mm}^3}$$

$$\text{Porosité du lit} = \varepsilon_{\text{lit}} = 1 - \frac{\rho_{\text{lit}}}{\rho_p} = 1 - \frac{45 \text{ g} \times 16.33 \text{ mm}^3}{60.8 \text{ cm}^3 \times 0.027 \text{ g}} = 1 - 0.45 = 0.55$$

$$\text{Volume}_{\text{réel du lit}} = \text{Volume}_{\text{apparent}} \times \text{porosité du lit}$$

Calcul de GHSV

$$\begin{aligned} \text{GHSV} &= \left[\frac{12}{147} + \frac{78}{18} \right] \times \frac{0.082 \text{ atm.L.mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1} \times 1027 \text{ k}}{h \times \text{atm}} \times \frac{1}{V_{\text{lit}} \times \varepsilon_{\text{lit}}} \\ &= \frac{371.55 \text{ mol.atm.L.mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{k}}{h \cdot \text{atm} \cdot 60.77 \text{ cm}^3 \cdot 0.55} = \frac{11.2 \times 10^3 \text{ cm}^3}{h \times \text{cm}^3} \\ &= \frac{11.2 \times 10^3}{3600} = 3.08 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Calcul du temps de résidence

$$\theta = \frac{1}{\text{GHSV}} = \frac{1}{3.08 \text{ s}^{-1}}$$

$$= 0.32 \text{ s}$$

ANNEXE 6

Liste de molécules en ordre de difficulté d'incinération

Cyanogen	1	Acrylamide	61	Parathion	223
Hydrogen cyanide	2	Vinyl chloride	64	Saccharin	231
Benzene	3	Methylene chloride	65	Hexachloropropene	234
Sulfur hexafluoride	4	Pyridine	80	2,4,5-Trichlorophenoxy)acetic	240
Naphthalene	5	Freon 113	84	Acid	
Fluoranthene	6	Propionitrile	90	1,2-Diphenylhydrazine	251
Crysene	10	Phenol	100	Nicotine	274
Benzo(a)pyrene	11	1,4-Cresol	104	Nitroglycerine	281
Cyanogen chloride	17	Methyl ethyl ketone	108	Thiourea	290
Acetonitrile	18	2,4,5-Trichlorophenol	124	Endosulfan	320
Chlorobenzene	19	Mustard gas	132		
Acrylonitrile	20	Dioxane	140		
Dichlorobenzene	21	Carbon tetrachloride	148		
Trichlorobenzene	26	Freon 22	149		
Hexachlorobenzene	32	Hexachlorocyclohexane	153		
Bromomethane	33	Lindane			
Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD)	34	Chloroform	161		
Toluene	35	Dieldrin	163		
Phosgene	40	DDT	178		
Aniline	46	Aflatoxins	200		
Formaldehyde	47	1,1,1-Trichloroethane	201		

[Source: Philip H. Taylor et al .Environ.Sci.Technol., 23. 316, 1990]

APPENDICE 1: Tableaux des structures spinelles et perovskites

TABLEAU I

Quelques oxydes de structure spinelle.

L'existence d'un spinelle est indiquée par un signe + à l'intersection des lignes donnant le cation présent en proportion de 1 pour 4 oxygènes (M_1), et des colonnes donnant le cation présent en proportion de 2 pour 4 (M_2). Les indices n ou i indiquent que le spinelle est normal ou inverse. Le signe (+) indique que le composé n'apparaît qu'en solution solide avec un autre spinelle.

	M ₂															
	Li	Na	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Ga	Rh	Ag	In
Mg				+ _n	+ _n	+ _n	+ _n	+ _n	+ _i	+			+ _i	+ _n		+ _i
Al									+							
Si									+	+	+					
Ca									(+)				+ _n			+
Ti			+ _i					+ _i	+ _i	+ _i		+ _i				
V			+ _i					+ _i	+	+ _i		+ _i				
Cr				+ _i												
Mn				+ _n	+ _n	+ _n	+ _n	+ _n	+ _n	+ _i			+ _n	+ _n		+
Fe				+		+	+ _n	+ _i	+ _i	+ _i	+		+ _i			+ _i
Co				+ _n		+ _n	+ _n	+ _n	+ _i	+ _n			+ _i	+ _n		+ _i
Ni				+ _n			+ _n	+ _i	+ _i	+ _i			+ _i	+ _n		+ _i
Cu				+			+ _n	+ _n	+ _i	+			+	+ _n		
Zn				+ _n		+ _n	+ _n	+ _n	+ _n	+			+ _n	+ _n		
Go			+ _n						+ _n	+ _n	+ _n					
Sr				+												+
Mo	+	+ _n		+											+ _n	
Cd						+	+ _n	+ _n	+ _n				+ _n	+ _n		+
Sn			+ _i	+				+ _i		+ _i		+ _i				
Ba																+
W	+	+ _n													+	
Hg																+
Pb									+							

TABLEAU II
Perovskites Simples

		Sites Octaédriques																	
		Al	Ti	V	Cr	Mn	Fo	Co	Zn	Zr	Nb	Rh	Sn	Ca	Pr	Nd	Ta	W	Th
Sites tétraoctaédriques	Bo																		
	Na																		
	Ng										+						+	+	+
	K																		
	Ca		+	+		+					+			+					+
	Rb								+	+			+	+			+		+
	Sr		+	+							+								
	Y	+							+	+			+	+					
	Ag															+			+
	Cd		+								+								
	Cs								+				+	+			+		
	Ba		+							+	+								+
	La	+	+	+	+	+	+	+		+		+	+	+	+	+			+
	Ce	+	+	+	+	+	+	+				+		+	+	+			+
	Pr		+	+	+	+	+							+					
	Nd		+	+	+	+	+					+		+					
	Pm				+		+							+					
	Sm		+	+	+	+	+												
	Eu				+							+		+					
	Gd		+	+	+	+								+					
	Tb				+		+					+		+					
	Dy																		
	Ho				+														
	Er				+		+					+							
	Tm				+						+								
	Yb				+														
	Lu				+														
	Pb	+																	
									+				+	+		+			+

APPENDICE 2: Énergies de liaison dans les hydrocarbures

ÉNERGIES DE LIAISON MOYENNES (KJ/MOL)

<i>Liaisons simples</i>					
H—H	432	N—H	391	I—I	149
H—F	565	N—N	160	I—Cl	208
H—Cl	427	N—F	272	I—Br	175
H—Br	363	N—Cl	200		
H—I	295	N—Br	243	S—H	347
				S—F	327
C—H	413	O—H	467	S—Cl	253
C—C	347	O—O	146	S—Br	218
C—N	305	O—F	190	S—S	266
C—O	358	O—Cl	203		
C—F	485	O—I	234	Si—Si	226
C—Cl	339			Si—H	323
C—Br	276	F—F	154	Si—C	301
C—I	240	F—Cl	253	Si—O	368
C—S	259	F—Br	237		
		Cl—Cl	239		
		Cl—Br	218		
		Br—Br	193		
<i>Liaisons multiples</i>					
		C = C	614		
		C ≡ C	839		
		O = O	495		
		C = O	799		
		C ≡ N	1072		
		N = N	418		
		N ≡ N	941		